

THESE

En vue de l'obtention du
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA
DOMITIA**

Spécialité :
SCIENCES POUR L'INGENIEUR

PYROLYSE DE PLAQUETTES FORESTIERES EN LIT FIXE CONTINU

Soutenue par :

Mathieu Milhé

Le vendredi 31 mai 2013 à 10h00

Rapporteurs :

M. Sylvain SALVADOR, Professeur, EMAC, Albi

M. Hervé JEANMART, Professeur, EPL, Louvain-la-Neuve, Belgique

Examineurs :

M. Fabrice Patisson, Professeur, IJL, Nancy

M. Frédéric Paviet, Maître-assistant, EMN, Nantes

M. Frédéric Bourgois, Ingénieur, Xylowatt, Charleroi, Belgique (Membre invité)

M. Gilles Flamant, Professeur, PROMES, Perpignan (Directeur de thèse)

M. Laurent van de Steene, Docteur, CIRAD, Montpellier (Encadrant)

Ces travaux ont été effectués à l'Unité de Recherche Biomasse-Energie (UPR 42) du CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) TA B-42/16 – 73 rue Jean-François Breton, 34398 Montpellier Cedex 5

Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble du jury pour avoir accepté de participer à la soutenance de cette thèse (et tout particulièrement Frédéric Bourgois). L'intérêt que vous avez manifesté pour ce travail à travers vos différentes remarques et questions est une récompense en soi.

Je remercie spécialement les professeurs Salvador et Jeanmart pour le temps qu'ils ont consacré à décortiquer mon manuscrit. Merci Sylvain pour tes retours précis et constructifs, ainsi que pour les importantes discussions qui ont émaillé ces trois (...) années de travail.

Merci au professeur Flamant pour avoir dirigé mes travaux et avoir toujours su se rendre disponible. Mais c'est surtout Laurent que je voudrais remercier pour m'avoir accepté, puis supporté au quotidien en tant que thésard. Je ne t'ai pas facilité la tâche, mais grâce à toi j'ai appris de mes (nombreuses) erreurs, et ce jusqu'à la dernière minute. Ton flegme pragmatique m'a toujours impressionné, puisse-tu le conserver.

Ce travail est aussi celui de l'UR Biomasse-énergie, et notamment d'Eric, Jérémy, Ghislaine, et Alban, nos sauveurs au quotidien. On n'irait pas bien loin sans vous ! Merci également à Nathalie, toujours aux petits soins, prête à affronter l'hydre administrative armée de son seul téléphone (et, chroniquement, d'un paquet de clopes...), respect ! Merci aussi à Jean-Michel et François pour leurs diverses relectures et conseils avisés. Adrien et Marion ont également contribué à une bonne partie de ce travail, j'espère avoir été un encadrant à la hauteur. De manière générale, merci à l'ensemble des collègues pour savoir créer cette ambiance particulière : il a fait bon travailler dans cette UR.

Merci aux copains pseudo-monptelliérains sans qui la pilule serait bien plus difficilement passée. Xavier, grâce à toi, j'ai un ami qui comprend l'intérêt de dilapider son maigre pécule en vélos, skis de randonnée et autres matériels ultra-légers à base de titane et de silnylon, accessoires indispensables à tout apprenti-ariégeois qui se respecte (avec en prime une bonne dose de moral et un chouïa d'endurance...). Et j'en viens logiquement à remercier Philippe Q. pour son impressionnant travail bibliographique et expérimental sur l'exploration des 400 plus beaux kilomètres de France. Une source d'inspiration et de motivation comme on en trouve peu.

Mère, tu voulais un fils docteur, le voilà. Je ne sauverai pas de vies, mais je comprends maintenant beaucoup mieux pourquoi un feu de bois brûle, c'est important aussi. Si si. On dirait bien que j'ai enfin fini mes études, merci pour ton soutien indéfectible...

Enfin merci à toi Marine pour tant de choses que je ne vais pas commencer à les énumérer, il reste de la lecture...

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	iii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1	3
Contexte et enjeux de l'étude	3
1 Les enjeux de la valorisation énergétique de la biomasse	3
1.1 Transition énergétique et changement climatique.....	3
1.2 La biomasse pour l'énergie.....	8
2 Les procédés de pyrolyse et de gazéification de la Biomasse	12
2.1 Les procédés de pyrolyse	12
2.2 Les procédés de gazéification.....	17
3 Cadre et positionnement de la thèse	21
3.1 Le projet BIOVIVE	21
3.2 Le procédé de gazéification étagée NOTAR®	22
3.3 Enjeux industriels et positionnement de la thèse	23
3.4 Enjeux scientifiques et objectifs de la thèse	24
Chapitre 2	27
Etude bibliographique	27
1 Le bois, une biomasse lignocellulosique	28
1.1 Structure des matériaux lignocellulosiques	28
1.2 Les constituants du bois	29
1.3 La pyrolyse : décomposition thermique des biomasses lignocellulosiques	32
2 La pyrolyse primaire de biomasses lignocellulosiques.....	32
2.1 Etude globale.....	32

2.2 Etude détaillée de la pyrolyse des CHL.....	34
3 Les réactions secondaires des produits de pyrolyse	40
3.1 Les réactions homogènes : craquage thermique et réformage	41
3.2 Les réactions de craquage hétérogène : activité catalytique du char.....	46
4 Pyrolyse en présence d'oxygène	49
4.1 Influence de l'oxygène sur les réactions de pyrolyse primaire	49
4.2 Combustion en milieu poreux : <i>reverse smoldering</i>	51
5 Conclusion	56
Chapitre 3	59
Etude du craquage homogène et hétérogène des vapeurs de pyrolyse	59
<hr/>	
Introduction.....	59
1 Matériel et méthode	59
1.1 Montage expérimental.....	59
1.2 Caractérisation des réacteurs.....	65
1.3 Définition des rendements en produits de pyrolyse.....	68
2 Caractérisation des produits en sortie du réacteur de pyrolyse	70
2.1 Rendements massiques.....	71
2.2 Estimation du débit volumique moyen des matières volatiles de pyrolyse.....	72
3 Craquage des vapeurs de pyrolyse en phase homogène	74
3.1 Définition du taux de conversion des vapeurs de pyrolyse	75
3.2 Temps de séjour des gaz	75
3.3 Bilans de matière et conversion des vapeurs.....	76
3.4 Caractérisation des produits du craquage homogène	77
4 Craquage des vapeurs de pyrolyse sur lit de char	81
4.1 Préparation du char et conditions opératoires	81
4.2 Temps de séjour des gaz	82
4.3 Bilans de matière et conversion des vapeurs.....	82
4.4 Produits du craquage des vapeurs de pyrolyse sur lit de char.....	83
4.5 Aspect cinétique du craquage homogène et hétérogène.....	86
Conclusion	88

Chapitre 4	89
Pyrolyse de plaquettes forestières en lit fixe continu : fonctionnement allothermique	89
<hr/>	
Introduction.....	89
1 Dispositif expérimental	89
1.1 Description du pilote CFiBR	89
1.2 Contrôle des conditions opératoires	92
2 Echantillonnage des produits	94
2.1 Huiles de pyrolyse et gaz incondensables	94
2.2 Char	97
3 Influence de la température de pyrolyse et de la hauteur de lit sur les répartitions et compositions des produits de pyrolyse.....	103
3.1 Conditions opératoires.....	103
3.2 Les produits de la pyrolyse de PF en lit fixe continu	108
3.3 Bilan élémentaire	119
4 Conclusion	123
Chapitre 5	125
Pyrolyse de plaquettes forestières en lit fixe continu : fonctionnement autothermique	125
<hr/>	
Introduction.....	125
1 Description du fonctionnement autothermique.....	126
1.1 Adaptation du dispositif et de la procédure expérimentale	126
1.2 Comportement du lit fixe pendant la pyrolyse oxydante	129
2 Caractérisation du lit fixe continu	131
2.1 Conditions opératoires.....	131
2.2 Bilans de matière.....	132
2.3 Analyse détaillée des produits et comparaison avec le fonctionnement allothermique	133
2.4 Bilan élémentaire et bilan thermique	138
3 Influence du débit d'air et de la position de la zone d'oxydation.....	144
3.1 Influence du ratio débit d'air/PF	144
3.2 Influence de la position de la zone d'oxydation.....	146
4 Conclusion	149
Conclusion générale et perspectives.....	151
<hr/>	
Nomenclature et abréviations.....	154

Liste des figures	157
Liste des tableaux	161
Bibliographie.....	163
Annexes	171
<hr/>	
Annexe A : Idéalité du réacteur de craquage	173
Annexe B : Analyses des condensables et des gaz permanents.....	175
Annexe C : Estimation des paramètres cinétiques du craquage homogène et sur lit de char	179
Annexe D : Mode opératoire pour la détermination de la corrélation reliant taux de matières volatiles du char et rendement massique	181
Annexe E : Expression des capacités calorifiques en fonction de la température.....	183

Introduction générale

Dans le contexte actuel de changement climatique et de raréfaction des ressources d'énergies fossiles, le développement des énergies renouvelables devient un enjeu primordial. Parmi les solutions existantes, la biomasse présente un intérêt considérable, car elle est abondante et ses voies de valorisation sont multiples. En ce qui concerne la biomasse lignocellulosique (bois, résidus agricoles, plantations énergétiques...), dont les quantités mobilisables sont théoriquement très importantes, la conversion thermochimique permet de transformer la biomasse en « énergie utile » : chaleur, électricité ou force motrice. Les procédés de gazéification sont les plus prometteurs à l'heure actuelle dans cette optique.

Le travail réalisé dans cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR BioViVe¹ (Biomasse Viticole pour les fours Verriers). L'objectif final de ce projet est de substituer une part du gaz naturel utilisé dans un four verrier par du gaz de synthèse, produit par gazéification de biomasse. La technologie de gazéification étagée NOTAR[®] de la société Xylowatt a été retenue pour cette application. L'optimisation du procédé et de son fonctionnement constitue un enjeu industriel majeur du projet. Différents types de biomasses sont valorisables dans ces réacteurs, mais à l'heure actuelle les plaquettes forestières représentent la matière première de référence.

Dans ce procédé, l'étape de pyrolyse se déroule dans un réacteur à lit fixe continu séparé du reste du procédé. Elle joue un rôle essentiel dans la maîtrise et l'optimisation du procédé, car elle produit le char et les matières volatiles qui réagissent ensuite dans les zones d'oxydation et de gazéification pour produire le gaz de synthèse.

La pyrolyse en lit fixe continu met en jeu de nombreux phénomènes physiques et chimiques couplés. Le lit de plaquettes forestières constitue un milieu poreux en écoulement, dont les propriétés évoluent avec l'avancement des réactions de pyrolyse. Ce milieu poreux est traversé par des gaz dont la composition et la température varient également le long du réacteur. Les produits de pyrolyse sont susceptibles de réagir entre eux au cours de leur séjour dans le réacteur. Cette configuration particulière n'est pas décrite dans la littérature. L'impact de la présence d'oxygène n'a *a fortiori* pas été étudié dans une telle configuration.

L'enjeu scientifique de nos travaux est la compréhension et la description des différents phénomènes impliqués dans ce milieu hétérogène complexe. En particulier, la caractérisation des produits de pyrolyse obtenus dans des conditions opératoires représentatives du fonctionnement des réacteurs industriels est un objectif de cette thèse. Pour répondre à cet enjeu, nous avons réalisé des études expérimentales à l'échelle du laboratoire et pilote, qui ont nécessité le développement de dispositifs originaux et de méthodologies spécifiques.

¹ Le projet BioViVe (ANR-09-BIOE-01) regroupe Verallia, le CIRAD, Xylowatt, GDF-SUEZ et le CIVC.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sont présentés en cinq chapitres :

- Le chapitre 1 présente le contexte et les enjeux de l'étude de la pyrolyse en lit fixe continu. L'intérêt de la valorisation de la biomasse dans le contexte énergétique et environnemental actuel est d'abord présenté. Les différentes voies de valorisation de la biomasse sont ensuite abordées, notamment par pyrolyse et gazéification. Enfin, le contexte de l'étude et les objectifs de la thèse sont détaillés.
- Le chapitre 2 est une étude bibliographique de la pyrolyse de biomasse centrée sur notre problématique. La structure et les réactions primaires de décomposition de la biomasse lignocellulosique sont présentées en premier lieu. Nous abordons ensuite l'état des connaissances sur les réactions secondaires des vapeurs de pyrolyse en phase homogène et hétérogène. Nous finissons par expliquer l'influence de l'oxygène sur la pyrolyse de biomasse.
- Le chapitre 3 est consacré à l'étude expérimentale du craquage des vapeurs de pyrolyse sur un lit de char au laboratoire. Le réacteur développé spécifiquement pour cette étude est décrit. Les résultats sont ensuite présentés en deux temps : nous avons tout d'abord étudié le craquage thermique (en phase gazeuse) puis le craquage en présence d'un lit de char. Ceci nous permet de quantifier spécifiquement l'impact du char.
- Le chapitre 4 présente une étude de la pyrolyse de bois en lit fixe continu à l'échelle pilote. Tout d'abord, le réacteur et la méthodologie spécifiques mis au point dans ce but sont décrits. Une étude paramétrique présente ensuite l'influence des conditions opératoires sur les produits de pyrolyse en fonctionnement allothermique (en atmosphère inerte). Les répartitions et compositions des produits de pyrolyse ainsi déterminées constituent des résultats originaux.
- Le chapitre 5 est consacré à l'étude de la pyrolyse de bois en fonctionnement autothermique. L'adaptation du pilote et de la méthodologie de travail permettant d'atteindre un régime stationnaire sont d'abord présentées. Les résultats expérimentaux sont ensuite comparés à ceux obtenus précédemment : nous en déduisons des informations nouvelles permettant de mieux comprendre les phénomènes impliqués par la présence d'oxygène dans des conditions opératoires représentatives d'un réacteur industriel.

Chapitre 1

Contexte et enjeux de l'étude

1 Les enjeux de la valorisation énergétique de la biomasse

Le regain d'intérêt pour la valorisation énergétique de la biomasse observé depuis deux décennies tire son origine de plusieurs facteurs :

- En premier lieu, la raréfaction des ressources pétrolières entraîne l'augmentation de leur coût et la recherche de sources d'énergie alternatives,
- En second lieu, le changement climatique, probablement provoqué par l'augmentation importante du CO₂ d'origine anthropique dans l'atmosphère, incite à se tourner désormais vers les énergies renouvelables, dont la biomasse est la composante la plus utilisée et la plus accessible.

La biomasse devra répondre à une part croissante de la demande énergétique mondiale, en perpétuelle augmentation. Pour cela, elle peut être valorisée de diverses manières : production de chaleur et d'électricité (cogénération), transformation en gaz combustible et synthèse de carburants liquides. Ces différentes filières ouvrent des voies de recherche pour le développement et l'optimisation de technologies permettant de tirer le meilleur parti de cette ressource renouvelable. L'utilisation de la biomasse ne va cependant pas sans poser des problèmes de gestion de la ressource.

1.1 Transition énergétique et changement climatique

L'épuisement des ressources énergétiques fossiles conjugué au changement climatique perceptible depuis une trentaine d'années conduit la plupart des pays industrialisés à prendre des initiatives afin de réduire leur recours aux énergies fossiles et de limiter leur impact environnemental. Ces démarches se traduisent par des engagements à court et moyen termes qui résultent en un regain d'intérêt pour la valorisation énergétique de la biomasse.

1.1.1 Epuisement des ressources non-renouvelables

La révolution industrielle entamée au milieu du XIX^{ème} siècle découle de la conjonction d'innovations technologiques et de la découverte de ressources abondantes en charbon puis en pétrole. Ces sources d'énergie ont été le moteur de la croissance économique et technologique mondiale depuis lors.

Le pétrole, le gaz et le charbon se sont formés à partir de la décomposition de matériaux végétaux emprisonnés dans des couches sédimentaires plus ou moins profondes. Sous l'action des hautes pressions et températures y régnant, le matériel végétal s'est lentement transformé en composés hydrocarbonés à haute valeur calorifique. Ces énergies sont dites fossiles, car il a fallu plusieurs millions d'années pour qu'elles se trouvent dans la forme que nous leur connaissons.

Il est cependant évident que ces ressources fossiles sont amenées à se tarir à plus ou moins court terme. Nous avons en effet consommé en 150 ans une grande partie de ces réserves facilement accessibles. Il y a donc de grandes chances pour que dans les années à venir se produise un pic pétrolier, c'est-à-dire que la production de carburants d'origine fossile arrivera à un maximum et commencera à décroître inexorablement.

La date à laquelle pourrait se produire un tel pic pétrolier est sujette à controverse. En effet, le maintien de la production de pétrole et de gaz, voire son augmentation, sont déterminés par des facteurs concurrents. L'épuisement des ressources actuelles est en effet compensé par la découverte de nouveaux champs et par l'évolution des techniques d'extraction qui permettent de mieux tirer parti des champs actuellement exploités. Cette compensation reste toutefois théorique, et plusieurs régions pétrolifères ont déjà dépassé leur pic de production, à l'instar des Etats-Unis dont la production de pétrole brut conventionnel était maximale dans les années 70.

Récemment, l'explosion de l'exploitation des ressources non conventionnelles comme les gaz et huiles de schistes (*gas/oil shales*) change la donne et ouvre de nouvelles perspectives à l'utilisation de ressources fossiles. L'exploitation de ces nouveaux gisements n'est cependant pas sans poser de sérieux problèmes environnementaux et est sujette à d'intenses polémiques. Qui plus est, ces ressources qualifiées de non-conventionnelles en raison des difficultés liées à leur extraction, bien que déclarées comme abondantes, n'en restent pas moins des ressources fossiles et sont limitées par définition.

La perspective d'un pic pétrolier est renforcée par la démographie mondiale. L'augmentation conjuguée de la population et du niveau de vie global va résulter en un accroissement de la demande énergétique mondiale de plus en plus rapide (Figure 1). Cette pression croissante sur la production des carburants fossiles (qui représentent environ 80 % de l'énergie consommée dans le monde ces 30 dernières années) ne fait qu'accentuer la menace d'une diminution de la production de ressources fossiles dans les décennies à venir.

L'épuisement des ressources fossiles conventionnelles et les enjeux environnementaux liés aux ressources non-conventionnelles font donc qu'il est primordial de développer des filières de production d'énergie alternatives, afin de garantir l'approvisionnement énergétique à moyen et long terme.

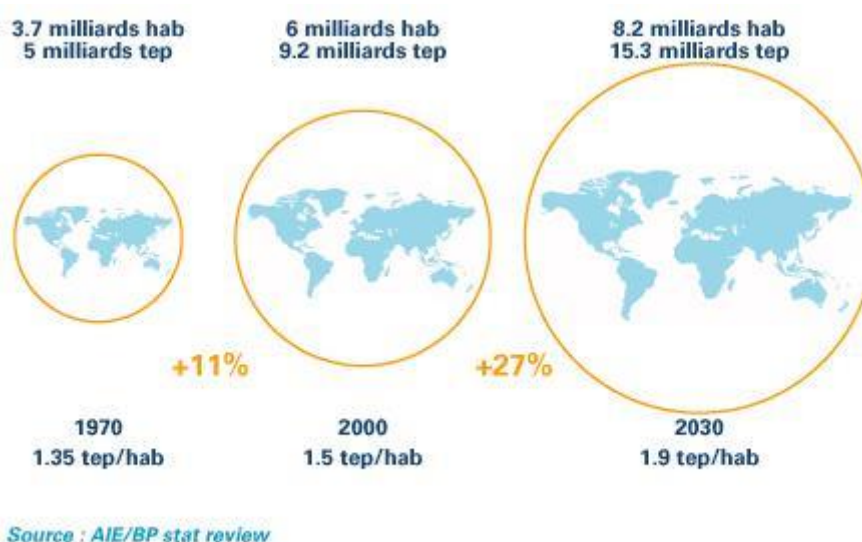


Figure 1 : Augmentation de la consommation énergétique globale prévue pour 2030 (en tonnes équivalent pétrole par habitant)

1.1.2 Effet de serre et changement climatique

Au-delà des enjeux économiques et géopolitiques liés à l'utilisation des ressources d'origine fossile, se pose la question du changement climatique lié à l'émission massive de Gaz à Effet de Serre (GES).

Les GES absorbent et réémettent une partie du rayonnement infrarouge terrestre, modifiant ainsi les pertes thermiques radiatives à l'échelle planétaire. Ils ont donc un rôle essentiel dans la régulation du climat global et la température moyenne. Les principaux GES sont la vapeur d'eau (et les nuages) et le dioxyde de carbone : ils sont naturellement présents dans l'atmosphère. Le méthane et le protoxyde d'azote, bien qu'émis en moindre quantités, sont également des GES influents, car ils sont respectivement 21 et 310 fois plus actifs que le CO₂ en termes d'effet de serre [1].

La concentration en CO₂ dans l'atmosphère résulte d'échanges complexes entre différents stocks de carbone (Figure 2). La majeure partie du carbone terrestre a été lentement stockée sous forme minérale : les carbonates représentent de loin la réserve de carbone la plus importante sur la planète. Les zones profondes des océans sont la deuxième réserve de carbone, sous forme de CO₂ dissous.

En ce qui concerne le CO₂ atmosphérique, les principaux flux sont liés aux échanges entre la biomasse végétale et l'atmosphère (photosynthèse, respiration) et entre les eaux de surface et l'atmosphère. Ces différents stocks sont globalement en équilibre car les échanges se produisent à court terme.

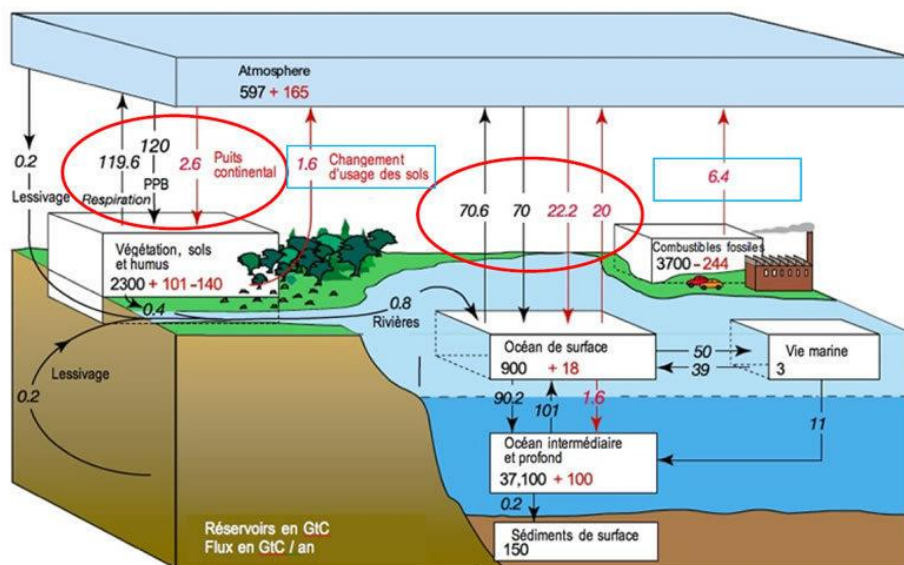


Figure 2 : Mécanismes d'échange de carbone entre les différents stocks [1]. Les flèches représentent les flux annuels de carbone sans influence anthropique (en noir) et en tenant compte de l'influence anthropique (en rouge), les données en rouge dans les différents stocks sont les variations estimées de chaque stock depuis le début de l'ère industrielle (1750)

La Figure 2 permet de comprendre l'impact de l'exploitation des carburants fossiles : la combustion du pétrole, du gaz naturel et du charbon provoque un accroissement net du flux de carbone vers l'atmosphère sous forme de CO_2 . Ce flux en constante augmentation depuis le début du XX^{ème} siècle n'est pas complètement compensé par les échanges entre l'atmosphère et la biosphère ou les océans. La conséquence est donc un accroissement rapide de la concentration en CO_2 atmosphérique (Figure 3).

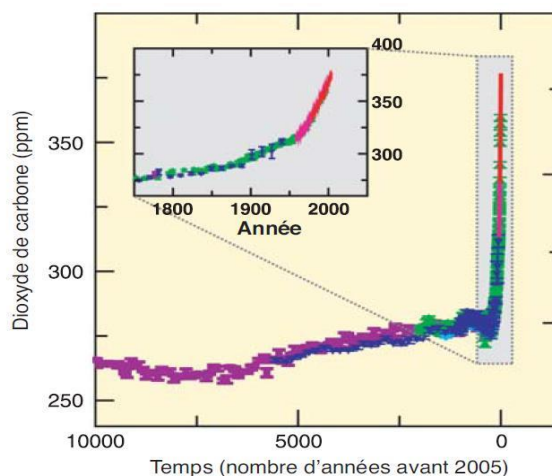


Figure 3 : Evolution de la concentration en CO_2 atmosphérique [1]

Il est maintenant généralement admis que cette augmentation de la concentration en CO₂ et autres GES est responsable du changement climatique rapide observé depuis le milieu du XX^{ème} siècle². Les conséquences de ce changement climatique sont à terme l'augmentation de la température globale moyenne entraînant notamment une élévation du niveau des océans et des modifications des climats régionaux (désertification, fonte des calottes glaciaires, augmentation des phénomènes climatiques extrêmes...).

Les conséquences probables d'un tel changement climatique en termes sociologiques et économiques ont poussé la communauté internationale à limiter l'utilisation de sources d'énergies fossiles afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre, et notamment de CO₂.

1.1.3 Diminution des émissions de GES et énergies renouvelables

Un grand nombre de gouvernements se sont engagés à diminuer leurs émissions de GES à court et moyen terme. Ainsi, le protocole de Kyoto, ratifié en 1997 par 184 états et entré en vigueur en 2005 visait à diminuer de 5,2 % les émissions de GES entre 2008 et 2012 par rapport à leur niveau de 1990. L'Union Européenne a par ailleurs pris des engagements plus restrictifs au travers du Paquet Energie Climat en 2008, visant à diminuer ces mêmes émissions de 20 % à l'horizon 2020 par rapport à celles de 1990.

Plusieurs pistes sont envisageables dans ce but :

- Augmentation de l'efficacité énergétique (notamment dans les domaines des transports et résidentiels),
- Décroissance de la consommation énergétique,
- Augmentation de la part d'utilisation des Energies Renouvelables (EnR).

Il est probable que seule une combinaison de ces trois solutions puisse permettre de maintenir une offre énergétique capable de répondre au double enjeu de l'augmentation de la population mondiale et de la diminution de l'émission de GES.

Une énergie est dite renouvelable quand sa consommation n'entraîne pas de diminution de la ressource à l'échelle humaine. Les plus développées sont la biomasse-énergie et l'énergie hydraulique, qui représentent environ 10 % de la production mondiale d'énergie primaire (Figure 4). Les énergies solaire et éolienne, bien que représentant une très faible part de l'offre globale, sont en pleine croissance dans les pays développés. On peut également citer la géothermie et l'énergie marémotrice en tant qu'EnR, bien que le développement de ces dernières soit anecdotique à l'heure actuelle.

L'utilisation des EnR en remplacement des énergies fossiles est actuellement en progression dans les pays développés, notamment à la faveur de la mise en place de systèmes d'incitations économiques locaux. Le coût des EnR reste en effet encore relativement élevé devant celui des énergies fossiles, malgré la volatilité du prix de ces dernières.

² Le taux de certitude est supérieur à 90 % d'après le rapport du GIEC de février 2007.

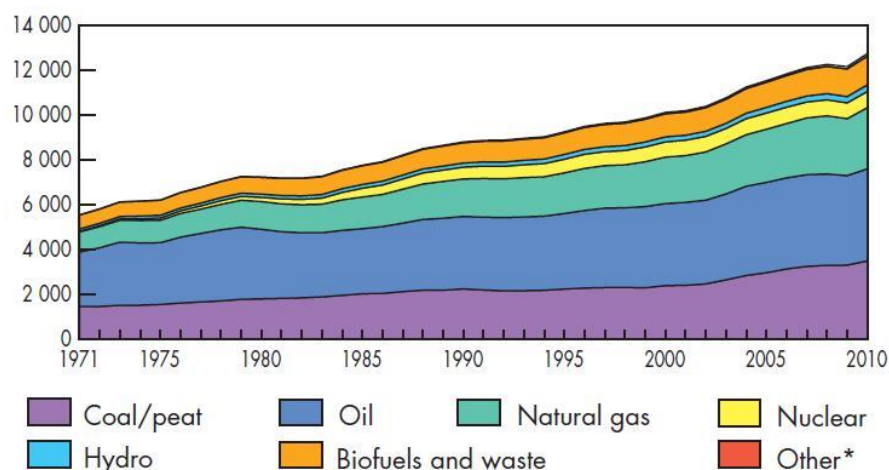


Figure 4 : Production totale d'énergie primaire par type de source en Mtoe (Millions de tonnes d'équivalent pétrole, d'après [2])

1.2 La biomasse pour l'énergie

Nous considérons par la suite sous le terme biomasse uniquement la biomasse d'origine végétale. La biomasse au sens large comprend également la biomasse animale, ainsi que la nécromasse (l'ensemble des formes de biomasse en voie de décomposition).

La biomasse végétale se présente sous diverses formes :

- Les cultures agricoles énergétiques : ce sont les plantes oléagineuses (riches en huiles végétales : colza, palme, tournesol, soja, arachide...), sucrières (betterave, canne à sucre) et amylacées (riches en amidon : blé, maïs, sorgho...),
- Les résidus de l'exploitation agricole : notamment les parties des plantes ci-dessus non-directement valorisées (bagasse, balle de riz, tourteaux d'oléagineux, pépins, coques et tiges diverses),
- Le bois et les résidus de son exploitation (sciure, granulés, plaquettes forestières),
- Les taillis à courte rotation (saule, peuplier, eucalyptus, miscanthus).

L'utilisation de la biomasse pour produire de l'énergie revient tout de même au final à émettre du CO₂. Cependant dans ce cas, le CO₂ fait partie d'un cycle rapide d'échange entre l'atmosphère et la biosphère (Figure 2). Ainsi, si on considère son utilisation dans le cadre d'une exploitation agricole et forestière maîtrisée, la biomasse a une empreinte carbone faible, car le CO₂ émis est réabsorbé par la biomasse au cours de sa croissance.

Nous présentons dans les paragraphes suivants l'éventail des possibilités de valorisation de la biomasse en énergie, ainsi que les potentiels de cette ressource et ses limites.

1.2.1 Qu'est-ce que la biomasse et comment la valoriser en énergie ?

La biomasse végétale se présente sous une grande variété de formes et peut être valorisée de multiples manières. On distingue trois grandes voies de valorisation (Figure 5) :

- La voie thermochimique (ou voie sèche), qui consiste à transformer la biomasse à haute température, en présence ou non d'agents oxydants,
- La voie biochimique (ou voie humide), qui consiste à transformer la biomasse par l'action de micro-organismes,
- La voie physico-chimique, qui consiste à extraire les huiles contenues dans la biomasse de manière mécanique.

Ces différentes voies de valorisation de la biomasse sont complémentaires car elles reposent sur l'utilisation de différentes ressources.

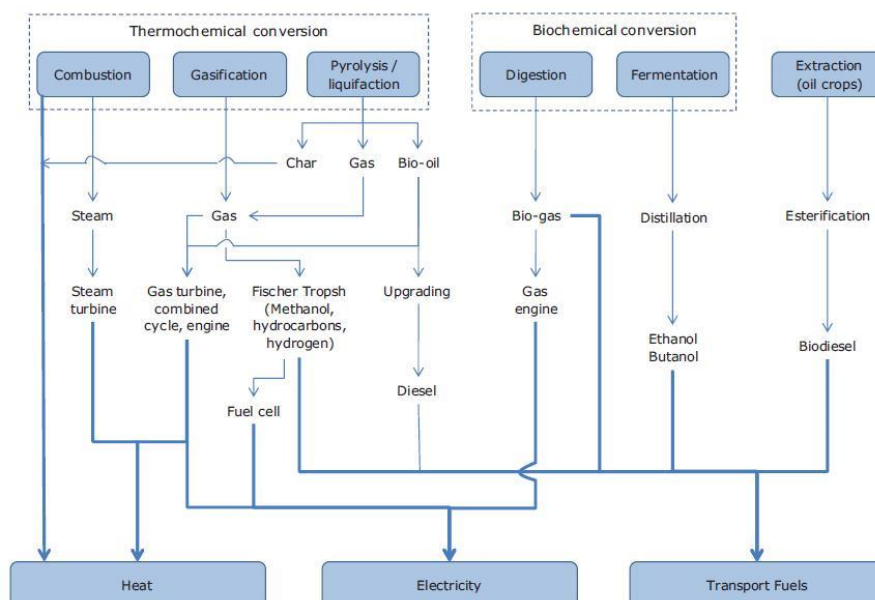


Figure 5 : Les différentes voies de conversion de la biomasse (d'après [3])

Conversion physico-chimique

L'extraction mécanique des plantes oléagineuses permet d'obtenir des huiles végétales (sous formes de triglycérides) avec de bons rendements. Ces huiles peuvent être utilisées telles quelles ou être transformées en biodiesel, un carburant liquide.

La trans-estérification des huiles végétales avec du méthanol ou de l'éthanol permet ainsi d'obtenir des Esters Méthylique ou Ethylique d'Huiles Végétales respectivement (EMHV ou EEHV). Ces biodiesels sont des biocarburants dits de première génération.

Conversion biochimique

Il existe deux sortes de valorisations biochimiques de biomasses :

- La méthanisation permet d'obtenir du biogaz, riche en CH_4 (50 à 70 %). Elle permet de traiter toutes sortes de résidus agricoles à forte teneur en humidité. Le biogaz peut être valorisé dans des centrales thermiques ou des moteurs à gaz (cogénération).
- La fermentation alcoolique de biomasses riches en sucres ou en amidon permet d'obtenir de l'éthanol (ou du butanol) grâce à des traitements enzymatiques. L'éthanol peut être valorisé en tant que carburant ou ensuite être transformé en Ethyl-Tertio-Butyl-Ether (ETBE) : ce sont également des biocarburants de première génération. Cette opération peut aussi être réalisée à partir de toute biomasse lignocellulosique, moyennant un prétraitement d'hydrolyse afin de transformer la cellulose en dérivés sucrés : on parle alors d'éthanol cellulosique.

Conversion thermochimique

On distingue trois grands types de valorisation thermochimique : la combustion, la pyrolyse et la gazéification.

- La combustion consiste à oxyder complètement la biomasse afin de produire de la chaleur. Cette chaleur peut être transformée en électricité par cogénération dans des installations de grande taille ($> 10 \text{ MW}_{\text{th}}$) par l'intermédiaire d'une turbine à vapeur.
- La pyrolyse consiste à transformer la biomasse sous l'action de la chaleur en l'absence d'agents oxydants. Elle permet d'obtenir des produits solides (char), liquides (bio-huiles) et gazeux combustibles. Ces produits peuvent être valorisés par combustion (char, gaz) ou transformés en carburants (bio-huiles). Les différents types de procédés de pyrolyse sont présentés plus loin.
- La gazéification consiste à transformer la biomasse en un mélange de gaz combustibles principalement constitué de CO et H_2 , appelé gaz de synthèse (ou syngas). La biomasse réagit avec de la vapeur d'eau et/ou de l'oxygène en défaut à des températures d'environ 900°C . Le mélange gazeux obtenu peut avoir différentes applications, qui vont dépendre de la taille et du type de procédé envisagé. Il peut être brûlé dans des moteurs à gaz (cogénération), enrichi en hydrogène (piles à combustible), transformé en carburant de type diesel (procédé Fischer-Tropsch) ou en méthane (méthanation).

Les biocarburants obtenus grâce aux procédés de pyrolyse et de gazéification sont dits de deuxième génération, car ils sont généralement issus de matériaux lignocellulosiques. Comme ils sont souvent issus de résidus en partie non valorisés à l'heure actuelle, ils posent moins de problèmes de concurrence avec les cultures alimentaires que la première génération.

1.2.2 Situation actuelle et potentiel de la biomasse énergie

La production d'énergie à partir de biomasse représente environ 10 % de la production totale d'énergie primaire dans le monde : la biomasse est donc l'EnR la plus importante à l'heure actuelle devant l'hydro-électricité.

Cette production est en augmentation régulière, principalement dans les pays en voie de développement en Afrique et Asie (Figure 6). Cette tendance n'est pas due à l'augmentation de la production d'agro-carburants dans les pays développés. Elle traduit le fait que dans les pays les plus pauvres, pour lesquels la croissance démographique est forte, plus de 50 % de l'approvisionnement énergétique total est assuré par la consommation de bois ou de charbon de bois pour des usages domestiques [4].

Cependant, les filières de production de biocarburants de 1^{ère} génération, ainsi que la valorisation des déchets agricoles et forestiers représentent un grand potentiel pour la production d'énergie primaire. Ces deux types de ressources pourraient représenter l'équivalent de la production actuelle d'énergie primaire mondiale à l'horizon 2050. Les biocarburants semblent être la filière la plus prometteuse en termes de potentiel énergétique [4].

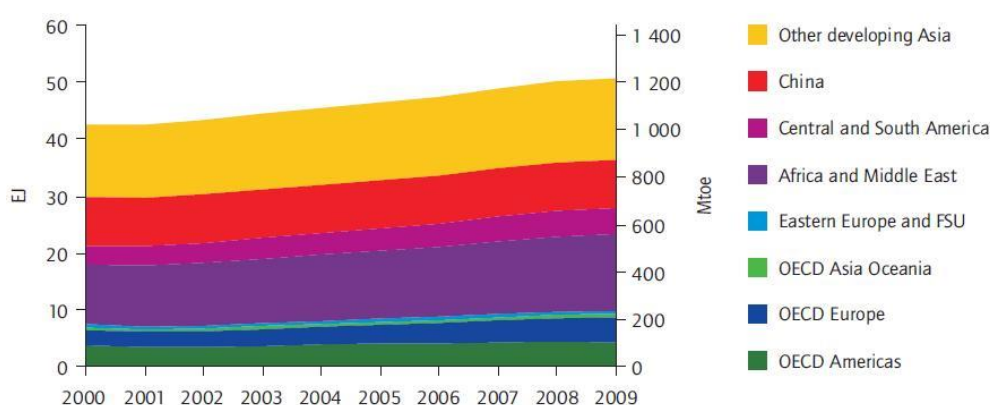


Figure 6 : Production d'énergie à partir de biomasse dans le monde [5]

1.2.3 Ressources mobilisables et usages concurrents

L'estimation précise des ressources énergétiques potentielles dans un avenir à moyen terme reste cependant une tâche extrêmement complexe. Plusieurs études consacrées à cette problématique ont permis de constater que les hypothèses de travail pour ces estimations peuvent engendrer des différences considérables dans les résultats obtenus. Ainsi, pour l'Europe, les estimations pour le potentiel des résidus forestiers varient entre 1,5 et 4 EJ/an et celui des agro-carburants de 1^{ère} génération entre 2,5 et 12,5 EJ/an à l'horizon 2030³ [6].

³ 1 EJ = 10¹⁸ J

Ces hypothèses dépendent des scénarii envisagés pour les développements sociaux et agricoles. Ces tendances sont complexes à prévoir car elles dépendent de nombreux facteurs interdépendants. Ainsi, le développement à venir de la production de biocarburants de première génération au travers des cultures énergétiques dédiées (palmier à huile pour le biodiesel, canne à sucre pour l'éthanol notamment) dépend à la fois de :

- La quantité de nouvelles terres arables mises à disposition,
- La compétition entre la production à des fins énergétiques et à des fins alimentaires,
- L'amélioration de la productivité agricole,
- L'évolution de la consommation de viande à l'échelle mondiale (l'élevage entre en concurrence avec les autres productions agricoles car le bétail est un grand consommateur de fourrage et d'espace arable),
- La volatilité des prix des matières premières en raison notamment de la spéculation financière.

Ces différents paramètres vont avoir un poids plus ou moins important en fonction des politiques alimentaires et énergétiques mises en place aux échelles régionales et mondiale. Les estimations quant au rôle potentiel des biocarburants varient donc d'un facteur 10 entre les différentes études consacrées à ce sujet [6].

En revanche, le potentiel des résidus agricoles et surtout forestiers est soumis à moins d'aléas, et la fourchette de valeurs obtenues est généralement plus étroite. Si ces ressources seules ne représentent qu'une partie du potentiel de la biomasse, leur valorisation se révèle moins problématique que les biocarburants de 1^{ère} génération. En effet, ces résidus existent déjà, et la filière pourrait être optimisée au travers de meilleures gestions des forêts et des pratiques agricoles. L'exploitation des résidus de biomasse n'engendrerait donc pas de concurrences d'usages des terres arables et serait moins influencée par les variations des prix.

2 Les procédés de pyrolyse et de gazéification de la Biomasse

Les technologies matures pour la pyrolyse et la gazéification de biomasse sont présentés dans les paragraphes suivants. Ces deux types de procédés permettent de valoriser notamment les résidus de biomasse pour les transformer en d'autres vecteurs énergétiques ou pour produire de l'énergie (de manière décentralisée).

2.1 Les procédés de pyrolyse

La pyrolyse est la dégradation d'un composé hydrocarboné et de ses sous-produits sous le seul effet de la chaleur. Dans le cas des biomasses, et notamment du bois, les produits de la pyrolyse sont nombreux et peuvent être regroupés en phases solide, liquide et gazeuse (Figure 7).

- Le résidu solide, appelé *char*, est un matériau poreux principalement constitué de carbone.
- Les *huiles de pyrolyse* sont l'ensemble des produits condensables à température ambiante : elles sont constituées d'eau et d'un mélange complexe de composés organiques.
- Les *gaz incondensables*, sont constitués principalement de CO et CO₂, mais également de CH₄, H₂, et d'hydrocarbures légers.

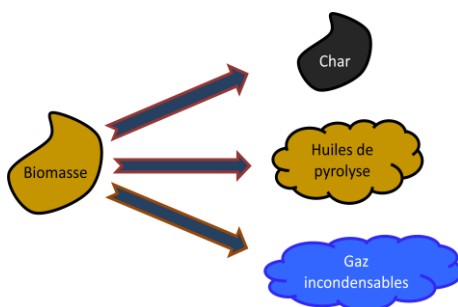


Figure 7 : Produits de la pyrolyse de biomasse

Il existe une grande diversité de procédés dédiés à la pyrolyse de biomasse. Les techniques de carbonisation remontent à l'antiquité, mais la plupart des autres procédés actuellement étudiés ont été développés dans les dernières décennies.

De nombreux types de procédés sont étudiés à l'échelle du laboratoire. On trouve dans la littérature des travaux sur la pyrolyse par micro-ondes, sous pression, etc. Toutes ces technologies sont encore peu développées et actuellement au stade de l'étude fondamentale. Nous nous intéresserons ici aux technologies éprouvées à l'échelle pilote.

On peut distinguer deux grands types de réacteurs pour la pyrolyse de biomasse, fonctionnant dans des conditions opératoires très différentes (Tableau 1) : les réacteurs à lit fixe pour la production de char (carbonisation) et les réacteurs à lit fluidisés pour la production de bio-huiles (pyrolyse rapide). Différents types de réacteurs basés sur ces technologies et leurs caractéristiques de fonctionnement sont décrits de manière plus détaillée dans les paragraphes suivants.

Tableau 1 : Conditions opératoires rencontrées dans différents procédés de pyrolyse

Type de réacteur	Lit fixe	Lit fluidisé
<i>Procédé</i>	Carbonisation	Pyrolyse rapide
<i>Taille de particules</i>	> 10 cm	1 à 2 mm
<i>Température de pyrolyse</i>	400-500°C	500°C
<i>Temps de séjour solide</i>	> 1 h	< 1 min
<i>Temps de séjour gaz</i>	> 2 s	< 2 s
<i>Produit recherché</i>	Char	Bio-huiles

D'autres types de réacteurs ont été développés pour la pyrolyse de déchets et/ou de biomasse (déchets ménagers ou industriels, boues de station d'épuration, etc.). Une technologie intéressante dans cette optique est la pyrolyse lente en four rotatif. Ces fours peuvent être chauffés grâce à la combustion des produits gazeux de pyrolyse par double-enveloppe. Le char ainsi produit peut être ensuite valorisé en tant que combustible. Les procédés Thide et WGT ont ainsi donné lieu à des installations de démonstration [7]. Une unité de démonstration de la technologie de pyrolyse à cône rotatif existe également, théoriquement capable d'atteindre de hauts rendements en bio-huiles à partir de biomasse.

2.1.1 Les réacteurs à lit fixe : production de charbon de bois

La technique de carbonisation du bois en meules est connue depuis l'antiquité et est encore pratiquée de nos jours. Le charbon ainsi produit est souvent l'unique source d'énergie disponible dans les zones urbaines de nombreux pays africains en voie de développement [8]. La production de charbon de bois pour usage domestique représente actuellement le plus important débouché de la conversion thermochimique de biomasse. Une autre application importante est la production de charbon pour l'industrie sidérurgique [9], notamment au Brésil [10].

La Figure 8 illustre le principe de fonctionnement d'une meule traditionnelle. La chaleur nécessaire à la pyrolyse du bois entassé provient d'une combustion partielle de la charge *in situ*. La combustion doit être surveillée pour éviter son emballement afin de ne pas trop consommer de bois ; l'apport d'air peut être limité en modifiant les entrées d'air situées à la base de la meule. La meule est généralement recouverte de paille et de terre, et la pyrolyse peut durer de 6 à 24 heures selon la taille et l'agencement de la meule. L'objectif d'une telle configuration est de provoquer une chauffe lente du bois, afin de maximiser le rendement en charbon.

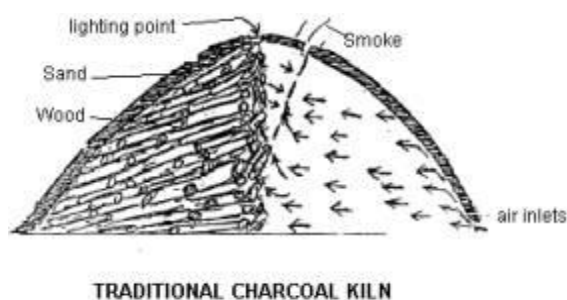


Figure 8 : Schéma de principe (gauche) et exemple (droite) de meule traditionnelle de carbonisation de bois.

Les procédés industriels actuels pour la production de charbon de bois reposent souvent sur le même principe. Des morceaux de bois de grande taille sont placés dans des fours hermétiques, et la chaleur nécessaire à leur pyrolyse est fournie par une combustion partielle du bois ou des vapeurs et des gaz de pyrolyse produits dans un autre four. Ces fours fonctionnent souvent en batch, mais on rencontre des procédés continus basés sur des lits fixes comme celui développé par la société Bordet (Figure 9). Cependant, les procédés industriels existants sont assez variés, et peu d'informations sur leurs performances sont disponibles.

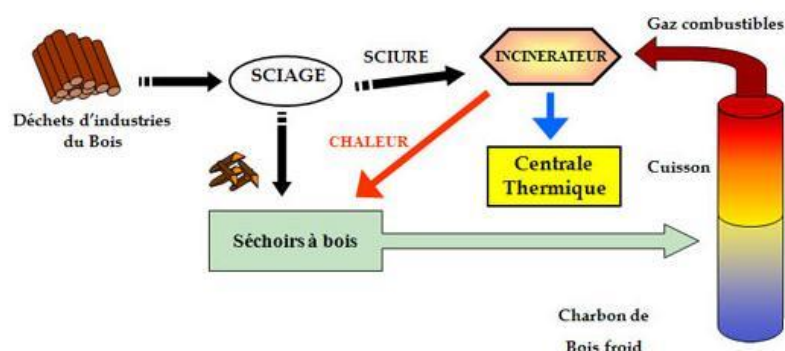


Figure 9 : Schéma de principe d'un procédé de carbonisation continue autothermique (Groupe Bordet)

De manière générale, les procédés industriels ainsi que les meules traditionnelles permettent d'atteindre des rendements en charbon de l'ordre de 30 % quand les conditions opératoires sont optimales [11].

Le taux d'humidité du bois est le principal facteur pouvant influencer le rendement final en charbon dans ce type de procédés. Il faut en effet fournir l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau contenue dans le bois avant que sa pyrolyse démarre. La part de bois devant être brûlée sera donc proportionnelle à la quantité d'eau à évaporer ; le rendement en sera diminué d'autant. On comprend ainsi l'intérêt de travailler avec un bois le plus sec possible dans ce type de réacteurs.

Les conditions opératoires dans les réacteurs de carbonisation en lit fixe sont en général assez mal maîtrisées, ce qui aboutit à des rendements et des qualités de char assez variables. De plus, l'intégration énergétique de ces procédés est parfois négligée, et une grande partie des gaz et vapeurs produits est incinérée sans être valorisée.

2.1.2 Les réacteurs à lit fluidisé : production de bio-huiles

Les réacteurs à lit fluidisé sont employés dans les procédés de pyrolyse rapide. Le but de ces procédés est de maximiser la production de condensables, alors appelés *bio-huiles*. A l'opposé des réacteurs de carbonisation, la vitesse de chauffe est maximisée et les temps de séjour des solides et des vapeurs sont faibles. Ces réacteurs permettent d'obtenir des rendements en condensables de l'ordre de 70 à 80 % de la biomasse sèche entrante [12].

Des particules de faible taille, généralement inférieure à 2 mm, sont employées afin de compenser la faible conductivité thermique du bois et permettent d'atteindre des vitesses de chauffe élevées. La production de vapeurs condensables est ainsi favorisée. De plus, afin d'éviter les réactions secondaires des vapeurs formées susceptibles de diminuer leur rendement massique, les gaz sont rapidement séparés du résidu solide.

Les bio-huiles ainsi obtenues sont un liquide visqueux et sombre, constitué d'un grand nombre de composés oxygénés divers. L'utilisation directe de ces bio-huiles est délicate en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques : entre autres, leur viscosité est élevée, leur pH relativement acide (2,5) et leur teneur en solide (0,1 % de char) les rendent trop corrosives pour une valorisation directe en moteurs à combustion interne. De plus, leur pouvoir calorifique moyen (17 MJ/kg) est inférieur à celui des liquides combustibles conventionnels en raison d'une teneur en eau pouvant être élevée (10 à 30 % en masse selon les biomasses et les procédés) [12].

Les bio-huiles nécessitent donc un raffinage complexe afin de pouvoir être utilisées comme carburant liquide ou comme source de composés chimiques à haute valeur ajoutée. Cet *upgrading* constitue aujourd'hui un des principaux verrous technologiques au développement de la production des bio-huiles.

Plusieurs types de réacteurs permettent de travailler selon les conditions opératoires exposées ci-dessus. Ils sont très bien décrits dans une récente revue bibliographique de Bridgewater [12]. Pour mémoire, on cite ici les concepts des réacteurs les plus performants et aboutis :

- Les lits fluidisés « simples » (BFB pour Bubbling Fluidized Bed), avec notamment plusieurs unités d'une capacité allant jusqu'à 200 t/j construites au Canada (Dynamotive).
- Les lits fluidisés circulants (CFB pour Circulating Fluidized Bed), avec des unités opérationnelles jusqu'à 2000 kg/h aux Etats-Unis et Canada (Ensyn)

Un exemple schématique de réacteur CFB est illustré en Figure 10. La présence d'une unité de combustion du char résiduel permet de rendre le procédé autothermique.

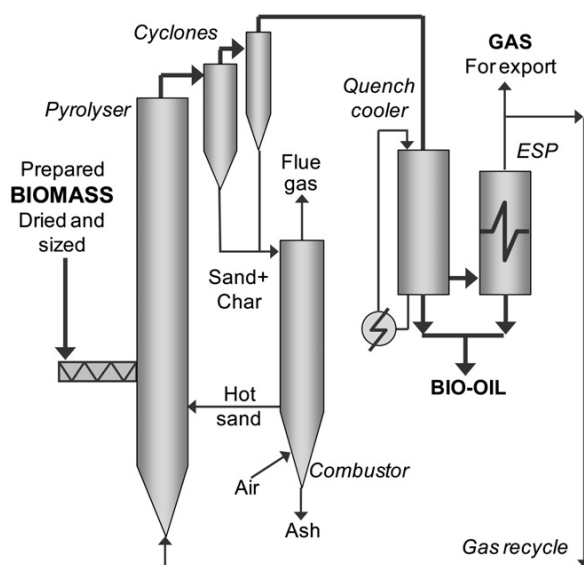


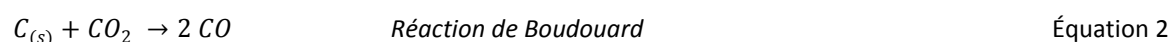
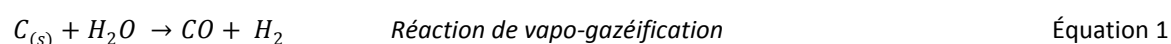
Figure 10 : Schéma de principe d'un CFB [12]

Le principal inconvénient de ces réacteurs à lits fluidisés est que la biomasse entrante doit avoir une granulométrie très faible, de l'ordre du mm. Ceci implique des étapes de séchage et broyage très énergivores, diminuant l'efficacité globale du procédé.

2.2 Les procédés de gazéification

La gazéification de biomasse est un processus complexe qui peut être décomposé en trois étapes, successives ou parallèles selon les technologies considérées :

- Une étape de pyrolyse générant des matières volatiles et du char riche en carbone,
- Une étape d'oxydation et/ou de craquage et reformage des matières volatiles,
- Une étape de gazéification du char, qui comprend des réactions hétérogènes du carbone avec des gaz oxydants décrites dans les équations 1 à 3.



A l'instar des procédés de pyrolyse, les procédés de gazéification de biomasse peuvent être regroupés en 3 grandes catégories : les procédés à lit fixe, à lit fluidisé et à lit entraîné (Tableau 2).

Tableau 2 : Conditions opératoires rencontrées dans différents procédés de pyrolyse

Type de réacteur	Lit fixe	Lit fluidisé	Flux entraîné
<i>Puissance</i>	< 5 MWth	> 10 MWth	> 20 MWth
<i>Taille de particules</i>	> 1 cm	1 à 2 mm	< 1 mm
<i>Température</i>	900°C	800-900°C	> 1200°C
<i>Temps de séjour solide</i>	> 1 h	< 1 min	< 1 s
<i>Temps de séjour gaz</i>	> 2 s	< 2 s	< 1 s
<i>Application</i>	Cogénération	Cogénération, méthanation	Méthanation, FT, Hydrogène

2.2.1 Les réacteurs à lit fixe

Il existe plusieurs types de réacteurs à lits fixes : on distingue les réacteurs à contre-courant, à co-courant, ou encore les réacteurs étagés. Ce type de réacteurs, limité en puissance, est plutôt destiné à des applications de cogénération décentralisée.

Réacteurs à contre-courant

Les réacteurs à contre-courant sont les plus simples de conception et d'exploitation. La biomasse est alimentée en haut du réacteur et s'écoule par gravité alors que de l'air est alimentée par le bas (Figure 11). De bas en haut, on rencontre :

- une zone d'oxydation du char résiduel, où de hautes températures sont atteintes,
- une zone de réduction du char, dans laquelle le gaz de synthèse est produit à haute température,
- une zone de pyrolyse, où la biomasse sèche est chauffée par les gaz chauds provenant du bas du réacteur,
- une zone de séchage.

Ce type de réacteur a un fonctionnement assez souple, et permet de travailler avec des biomasses très humides notamment. Il présente en revanche l'inconvénient de produire un gaz de synthèse à haute teneur en goudrons, de l'ordre de 100 g/Nm^3 , car les gaz issus de la pyrolyse ne traversent pas de zone à haute température. La valorisation du gaz de synthèse par cogénération nécessite donc des traitements des gaz complexes et coûteux.

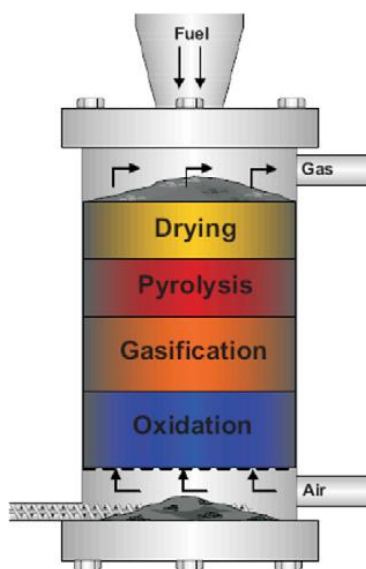


Figure 11 : Schéma de principe d'un réacteur de gazéification à lit fixe contre-courant

Réacteurs à co-courant

Dans les réacteurs à co-courant, on rencontre les mêmes zones principales, mais leur architecture est différente (Figure 12). L'air étant injecté dans la partie médiane du réacteur (ou parfois en haut) et circulant vers le bas, la zone d'oxydation se situe entre la zone de pyrolyse et celle de réduction du char. Une grande partie des goudrons est ainsi craquée ou oxydée dans cette zone de hautes températures, et le gaz de synthèse sortant par le bas du réacteur est bien plus propre qu'en contre-courant (teneurs en goudrons de l'ordre de 1 g/Nm^3).

Ce type de réacteur est toutefois moins souple que le précédent, notamment en termes de taux d'humidité de la biomasse entrante et de *scale-up*.

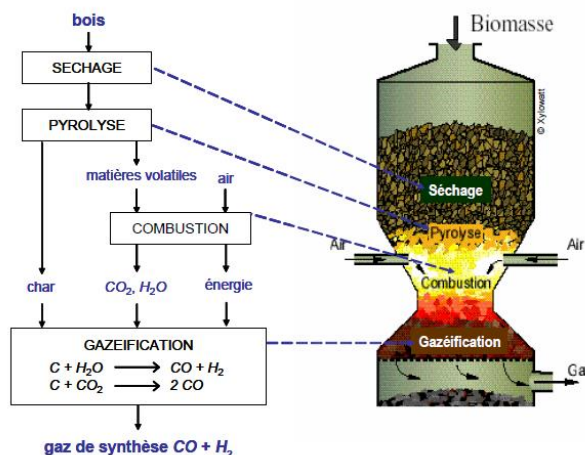


Figure 12 : Schéma de principe d'un réacteur de gazéification à lit fixe à co-courant

La présence d'une zone d'étranglement au niveau de l'injection d'air permet d'optimiser le craquage des matières volatiles. Les teneurs en goudrons restent cependant problématiques pour une valorisation directe du gaz de synthèse.

Réacteurs étagés

Ce type de réacteurs repose sur le principe des réacteurs à co-courant. Cependant, la séparation physique des zones de pyrolyse et de gazéification permet de réaliser l'oxydation des matières volatiles en phase homogène de manière bien plus efficace. Ces réacteurs permettent d'obtenir des teneurs en goudrons inférieures à 20 mg/Nm³ dans le gaz de synthèse en sortie. Ils sont donc particulièrement intéressants pour des applications de valorisation de biomasse par cogénération.

La société Xylowatt a développé avec succès un réacteur de ce type constitué de deux lits fixes continus. Il sera décrit plus loin car nos travaux concernent ce type de réacteur.

2.2.2 Les réacteurs à lit fluidisé

Les réacteurs à lit fluidisé sont de conception et d'opération plus complexes. De plus, ils nécessitent des prétraitements coûteux de la biomasse (séchage, broyage) et des post-traitements du gaz de synthèse. Ils sont donc plus adaptés pour des installations de grande puissance, pour lesquelles les coûts d'installation et opérationnels sont plus facilement amortis.

Dans ce type de réacteur, la biomasse est injectée dans un lit constitué d'un média fluidisé par de l'air et/ou de la vapeur d'eau (Figure 13). Le média fluidisant, généralement du sable, sert également de caloporteur et favorise les échanges thermiques avec la biomasse, d'où des vitesses de réaction plus élevées. Les différents types de réactions (pyrolyse, oxydation, gazéification) se déroulent en parallèle dans le réacteur. Les températures sont généralement comprises autour de 850 à 900°C afin d'éviter des problèmes d'attrition du média fluidisant et de fusion des cendres.

L'absence de zone localisée de hautes températures résulte en un moins bon craquage des goudrons : les réacteurs à lit fluidisé nécessitent donc la présence d'unités complexes de traitement des goudrons en aval.

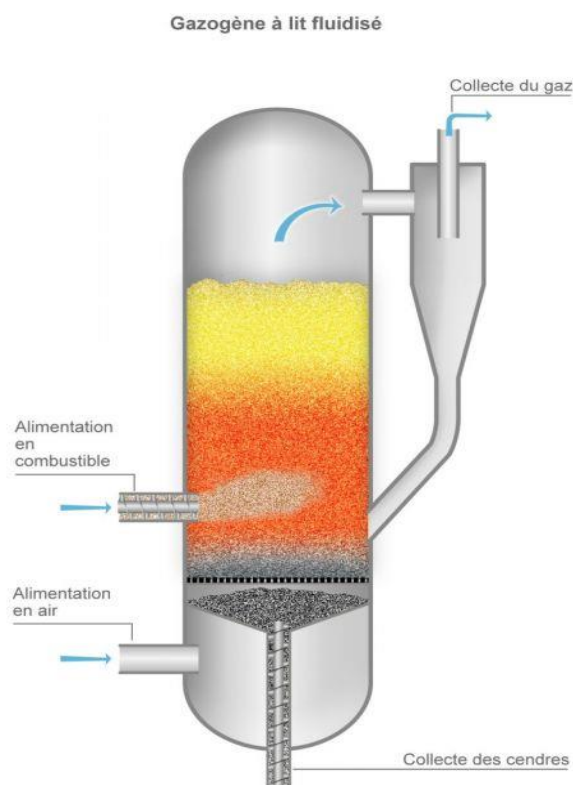


Figure 13 : Schéma de principe d'un réacteur de gazéification à lit fluidisé circulant

Différents designs sont à l'étude, la plupart reposant sur le principe d'un lit circulant : les particules entraînées hors du réacteur sont séparées des gaz dans un cyclone et renvoyées dans le lit, ce qui permet d'atteindre de meilleurs taux de conversion.

On peut par ailleurs citer le concept de FICFB (*Fast Internal Circulating Fluidized Bed*), dans lequel les particules de char non converties sont oxydées dans un réacteur séparé. Le média fluidisant est alors chauffé par cette oxydation et réinjecté dans le réacteur fluidisé, ce qui améliore le bilan thermique du procédé.

2.2.3 Les réacteurs à flux entraîné

Dans ce type de procédé, la biomasse (ou le charbon minéral) est injectée avec de l'air ou de la vapeur d'eau dans un réacteur sous pression à très haute température ($> 1200^{\circ}\text{C}$). Les conditions opératoires garantissent la production d'un gaz de synthèse propre avec de très bons rendements.

Les réacteurs à flux entraîné sont destinés à des installations de grande échelle en raison des coûts de construction et d'exploitation très élevés (pression > 20 bars, températures $> 1200^{\circ}\text{C}$).

3 Cadre et positionnement de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR BioViVe (Biomasse Viticole pour les fours à Verre). Ce projet a pour objectif la substitution d'une partie du gaz naturel utilisé dans un four verrier par du gaz de synthèse issu d'un réacteur de gazéification étagée.

3.1 Le projet BIOVIVE

Les fours verriers fonctionnent généralement au gaz naturel ou au fioul lourd. La consommation actuelle dépend du type de four, de sa taille, de son ancienneté, du taux de calcin (verre concassé recyclé) et du type de produit fabriqué : elle va d'environ 1 kWh/kg de verre pour les fours à verre creux d'emballage à plus de 1,5 kWh/kg pour le verre plat.

En France la production de verre dépasse les 5,6 millions de tonnes et se répartit entre verre creux mécanique et verre technique, verre plat, et laine et fil de verre. Le verre d'emballage représente à lui seul 3,6 millions de tonnes. Ainsi, en France, la consommation énergétique annuelle des fours pour la production de verre d'emballage uniquement peut être estimée proche de 3,6 millions de MWh.

Dans ce contexte, la substitution des combustibles fossiles utilisés dans les fours verriers par un gaz de synthèse constitue une des voies d'avenir de réduction effective des émissions de gaz à effet de serre pour la filière verre. L'ambition du projet BioViVe est à terme de substituer, par un gaz de synthèse issu de gazéification de biomasse, jusqu'à 50 % de la consommation de combustible du four verrier de l'usine Verallia de Oiry, en région Champagne.

Les températures requises pour la fusion du verre (environ 1500°C) impliquent que les combustibles utilisés permettent d'atteindre des températures de flamme élevées. Le gaz produit dans les réacteurs de gazéification à l'air est pauvre (PCI d'environ 5 MJ/Nm^3), ce qui constitue une limite pour cette application. Ainsi, l'alimentation du procédé à l'oxygène est une voie de développement envisagée dans le cadre du projet, afin d'accroître le pouvoir calorifique du gaz de synthèse en évitant sa dilution dans l'azote de l'air.

3.2 Le procédé de gazéification étagée NOTAR®

La technologie de gazéification étagée a été retenue pour ce projet car elle offre l'avantage de produire un gaz propre, pratiquement exempt de goudrons et permet de s'affranchir d'un traitement complexe et coûteux du gaz de synthèse avant utilisation.

A l'heure actuelle, le procédé NOTAR® est le seul type de réacteur de gazéification étagée ayant connu un succès commercial. La conception de ce réacteur étagé, illustré en Figure 14, permet d'obtenir des teneurs en goudrons très faibles en sortie ($< 20 \text{ mg/Nm}^3$), pour des puissances de 1 à 2 MW_{th} . Ce réacteur a été conçu à l'origine pour des applications de cogénération.

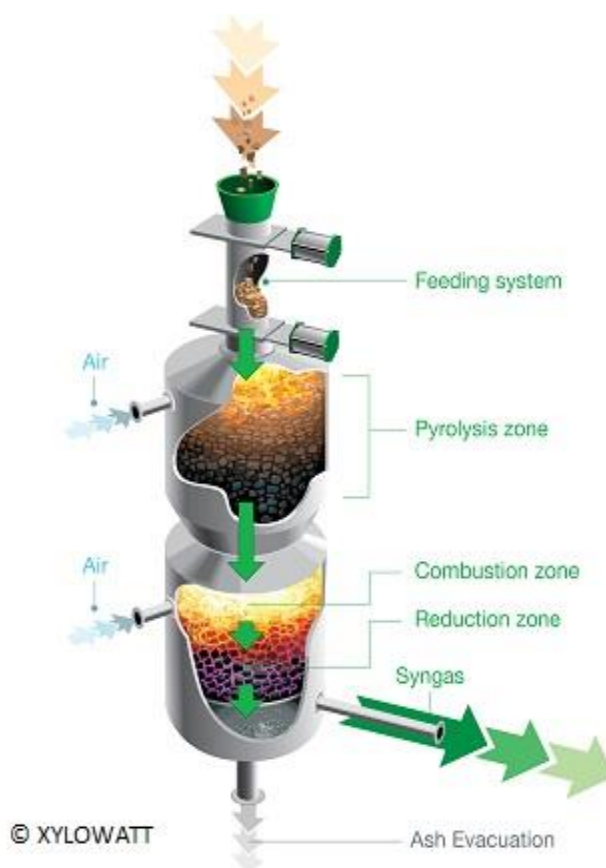


Figure 14 : Schéma du réacteur de gazéification étagée NOTAR®

Contrairement aux autres technologies de gazéification présentées plus haut (cf. 2.2), la conception étagée de ce réacteur permet de séparer physiquement les différentes étapes de la gazéification :

- La pyrolyse se déroule dans un premier réacteur à lit fixe continu, à une température d'environ 500°C ,
- Les matières volatiles de pyrolyse sont oxydées/craquées en phase homogène dans une zone de combustion à des températures d'environ 1200°C ,
- La gazéification du char se déroule dans un second réacteur en aval de la zone de combustion, à une température d'attaque d'environ 1000°C . Le gaz de synthèse sort du réacteur à environ 700°C .

Le découplage des différentes étapes de la gazéification permet d'atteindre des températures élevées dans la zone d'oxydation homogène, qui favorisent les réactions d'oxydation et de craquage des goudrons.

3.3 Enjeux industriels et positionnement de la thèse

3.3.1 Développement de la gazéification étagée

A l'heure actuelle, le procédé de gazéification étagé est opéré avec succès pour des applications de cogénération, avec des plaquettes forestières répondant à un cahier des charges strict. L'élargissement du domaine de la gazéification étagée à d'autres applications et biomasses est un enjeu industriel majeur pour le développement du procédé, qui nécessite de lever des verrous technologiques. Ces verrous sont notamment liés à la qualité du gaz de synthèse et au comportement thermochimique et mécanique des biomasses.

Le développement et l'optimisation du procédé de gazéification étagée implique donc une démarche de recherche à deux niveaux :

- La réalisation d'essais à l'échelle industrielle, afin d'évaluer la faisabilité technologique et économique des pistes envisagées. Ainsi, des essais sont réalisés sur un pilote étagé de 200 kWth à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve en Belgique et sur une installation industrielle de 1,2 MWth dans le cadre du projet BioViVe.
- Des travaux de recherche en amont, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes impliqués dans les différentes étapes du procédé. Cette démarche nécessite la mise au point d'outils expérimentaux et numériques pour prévoir et optimiser les performances des réacteurs industriels.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse se situent dans le deuxième niveau de cette démarche.

3.3.2 Positionnement de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le projet scientifique du CIRAD : l'équipe Biomasse-Energie étudie les réacteurs à lit fixe depuis plus de 10 ans. Par le passé, des outils expérimentaux et numériques ont été développés au CIRAD dans le but d'étudier l'étape de gazéification du char en lit fixe continu. Ce sujet de recherche a fait l'objet de trois thèses depuis 2003 [13-15]. Un des résultats a été la mise au point d'un réacteur fonctionnant en lit fixe continu et permettant une grande maîtrise des conditions opératoires.

La description complète d'un réacteur de gazéification étagée implique nécessairement l'étude des deux autres principales étapes du procédé :

- La pyrolyse en lit fixe continu,
- L'oxydation des matières volatiles en phase gazeuse.

L'étape d'oxydation des matières volatiles est très importante dans un tel procédé car elle fournit les réactifs (CO_2 et H_2O) et l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques de gazéification se produisant dans le lit fixe en aval. Il est cependant indispensable d'acquérir en premier lieu une bonne connaissance de l'étape de pyrolyse en lit fixe continu, et notamment des produits qui en sont issus. Ils constituent en effet les réactifs pour l'étape d'oxydation : leurs rendements et compositions vont avoir un impact sur l'ensemble du procédé étagé.

Nous avons donc décidé de centrer nos travaux sur l'étude de la pyrolyse de bois en lit fixe continu à co-courant, qui constitue une étape nécessaire vers une meilleure compréhension du procédé étagé. Au-delà de l'optimisation du procédé étagé, l'étude de la pyrolyse en lit fixe continu est aussi d'intérêt pour les procédés de gazéification à lit fixe mono-étagés (cf. 2.2.1) ainsi que dans le domaine de la carbonisation.

3.4 Enjeux scientifiques et objectifs de la thèse

La pyrolyse en lit fixe continu met en jeu de nombreux phénomènes physiques et chimiques couplés. Le lit de plaquettes forestières constitue un milieu poreux en écoulement, dont les propriétés évoluent avec l'avancement des réactions de pyrolyse. Ce milieu poreux est traversé par des gaz dont la composition et la température varient également le long du réacteur. Les produits de pyrolyse sont susceptibles de réagir entre eux au cours de leur séjour dans le réacteur. Des couplages forts entre les phénomènes de transfert de matière et de chaleur ainsi que les réactions chimiques rendent la prédiction du comportement des réacteurs complexe.

A l'heure actuelle, les études concernant la pyrolyse de biomasse ne permettent pas de décrire avec précision les produits en sortie d'un réacteur à lit fixe continu. Cette configuration peu étudiée est rendue encore plus complexe de par la présence d'air dans le cas du procédé NOTAR.

Ainsi, les réactions secondaires des matières volatiles issues de la pyrolyse au contact d'un lit de char sont très peu décrites dans la littérature. Le rôle catalytique du char sur le craquage de composés organiques est pourtant avéré dans diverses conditions opératoires. Il est donc important d'étudier cette problématique dans des conditions représentatives d'un réacteur industriel.

Par ailleurs, l'énergie nécessaire aux réactions de pyrolyse est apportée de différentes manières suivant le type de procédé auquel on s'intéresse. Dans le cas de la gazéification étagée, de l'air est injecté dans le réacteur, provoquant une combustion partielle de la charge. Si on considère un réacteur de gazéification à contre-courant en revanche, l'apport de chaleur est dû uniquement à la convection par des gaz chauds. L'influence de ces différents modes de fonctionnement sur les produits en sortie de réacteur est une autre problématique inhérente à l'étude de la pyrolyse en lit fixe continu.

Ces deux problématiques (réactions secondaires hétérogènes et rôle de l'oxygène) ne sont que très peu étudiées dans la littérature scientifique, en dépit de leur importance pour la modélisation et le dimensionnement des procédés de gazéification [16, 17]. L'objectif de nos travaux est donc de contribuer à une meilleure description de la pyrolyse en lit fixe continu, en particulier au travers de :

- L'étude des réactions secondaires des matières volatiles issues de la pyrolyse de bois sur un lit de char,
- La caractérisation des produits de pyrolyse en sortie d'un réacteur à lit fixe continu en fonction des conditions opératoires (température de pyrolyse, temps de séjour),
- La description de l'impact de la présence d'air sur le comportement du réacteur et sur les produits de pyrolyse en lit fixe continu.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons réalisé plusieurs études expérimentales, à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote. Au laboratoire, le développement et la mise au point d'un montage expérimental nous a permis d'étudier séparément les contributions du craquage homogène et hétérogène des produits gazeux de la pyrolyse, en travaillant avec ou sans lit de char dans des conditions opératoires comparables. A l'échelle pilote, l'adaptation du réacteur à lit fixe continu pour réaliser la pyrolyse de plaquettes forestières a constitué un premier objectif de notre étude. La mise au point de méthodologies spécifiques nous a permis d'étudier les deux modes de fonctionnement : allothermique et autothermique.

Chapitre 2

Etude bibliographique

La pyrolyse est la dégradation d'un composé hydrocarboné et de ses sous-produits sous le seul effet de la chaleur. Dans le cas des biomasses, et notamment du bois, les produits de la pyrolyse sont nombreux et peuvent être regroupés en trois phases : solide, liquide et gazeuse (cf. Chapitre 1, Figure 7).

La pyrolyse met en jeu un ensemble de réactions successives et/ou concurrentes :

- La pyrolyse dite *primaire* est la décomposition des constituants du bois à l'échelle moléculaire. Elle produit un résidu solide, le char, ainsi qu'un ensemble de *matières volatiles* comprenant des vapeurs condensables et des gaz légers.
- Les vapeurs sont susceptibles de subir des *réactions secondaires* de plusieurs types. Sous l'effet de la chaleur, des réactions en phase homogène se produisent : on parle de *craquage thermique* si l'atmosphère est inerte et de *reformage* si l'atmosphère est oxydante (présence de vapeur d'eau ou d'oxygène). La production de molécules plus légères et de gaz incondensables résulte de ces réactions.
- Par ailleurs, dans le cas d'un contact avec une surface solide, les vapeurs de pyrolyse peuvent subir des réactions de *craquage hétérogène*, conduisant à la formation supplémentaire de char et à la production de gaz incondensables.

Dans les procédés à *lit fixe continu*, toutes ces réactions sont susceptibles de se produire simultanément car les matières volatiles issues de la pyrolyse primaire traversent un lit de char à haute température.

Les réactions de dégradation du bois deviennent significatives à partir de 200°C. Un apport d'énergie est nécessaire pour sécher le matériau de départ et l'amener à la température de pyrolyse désirée. C'est la principale demande énergétique du procédé, car les réactions de pyrolyse sont considérées comme globalement athermiques ou faiblement endothermiques. Cette énergie peut être apportée :

- par une source extérieure, on parle alors de procédé allothermique (chauffage électrique externe ou préchauffage d'un gaz caloporteur par exemple).
- par oxydation partielle de la biomasse, on parle alors de procédé autothermique.

La présente étude bibliographique dresse un état des lieux des connaissances concernant ces différentes étapes qui constituent le phénomène de pyrolyse. Cette analyse est présentée en trois parties :

- Description du bois et de ses constituants,
- Caractérisation de la pyrolyse primaire du bois et des réactions secondaires des produits de pyrolyse,
- Influence de la présence d'air sur les réactions de pyrolyse.

1 Le bois, une biomasse lignocellulosique

A l'instar de nombreux matériaux d'origine végétale, le bois est composé principalement d'un mélange de Cellulose, Hémicellulose et Lignine (CHL). La structure anatomique du bois et les caractéristiques des CHL sont décrites dans les paragraphes suivants.

1.1 Structure des matériaux lignocellulosiques

Les CHL sont les constituants des parois cellulaires des biomasses végétales, et représentent environ 95 % du poids des plantes sèches.

Les compositions moyennes en cellulose, hémicellulose et lignine des deux grandes familles de bois, les résineux (bois doux) et les feuillus (bois durs), ainsi que d'autres biomasses sont présentées dans le Tableau 3. Si les différentes essences de bois ont des compositions relativement proches, ce n'est pas le cas des résidus agricoles, dont les teneurs en cellulose et lignine peuvent varier fortement en fonction de leur rôle physiologique dans les plantes.

Tableau 3 : Compositions moyennes massiques de bois de feuillus et de résineux [18] et d'autres biomasses

Constituant	<i>Résineux</i>	<i>Feuillus</i>	<i>Graines de grenade [19]</i>	<i>Epis de maïs [20]</i>
Cellulose	42 +/- 2 %	45 +/- 2 %	27 %	51 %
Hémicellulose	27 +/- 2 %	30 +/- 5 %	25 %	31 %
Lignine	28 +/- 3 %	20 +/- 4 %	40 %	15 %

La structure anatomique du bois est très complexe (Figure 15) et a fait l'objet de nombreuses études. Grossièrement, la cellulose est organisée en microfibrilles cristallines longitudinales et entourée d'hémicelluloses avec lesquelles elle interagit ; la lignine occupe le reste de l'espace constituant le squelette des parois cellulaires du bois. La cellulose confère de bonnes propriétés mécaniques longitudinales au bois ; l'hémicellulose et la lignine servent de barrière chimique et biologique, en plus d'apporter une résistance radiale aux fibres de bois.

En ce qui concerne les résidus agricoles, les compositions en CHL sont plus variables car ils correspondent souvent à des parties spécifiques d'une plante. Par exemple les tiges et pailles sont souvent constituées d'une majorité d'hémicellulose+cellulose, ce qui leur confère une bonne souplesse, et de 5-15% de minéraux [21]. En revanche, les résidus tels que les enveloppes dures de fruits (macadamia, noix de coco) ou la cosse du riz comprennent souvent 30 à 40% de lignine, et jusqu'à 70% dans le cas de la noix de pécan [22], ce qui confère une grande résistance mécanique à ces parties des plantes.

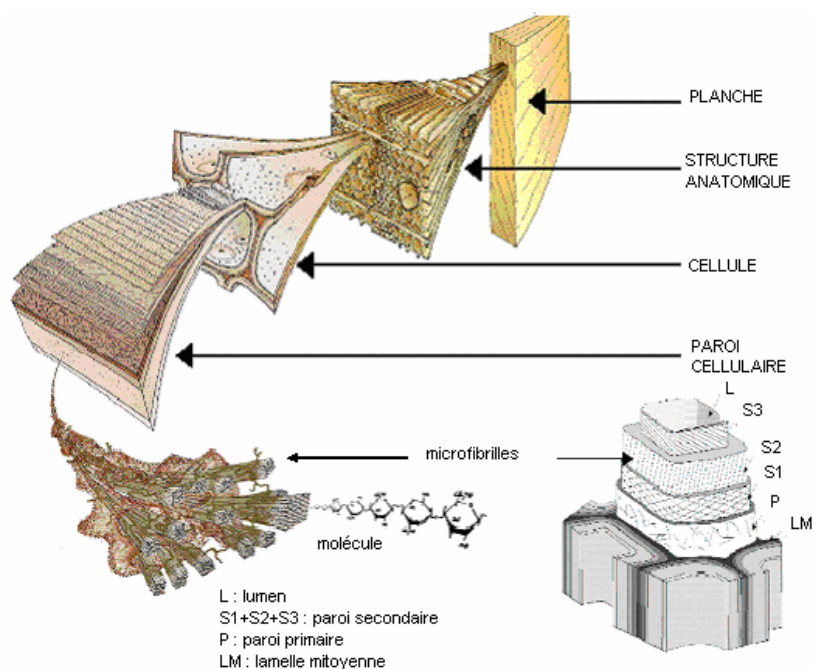


Figure 15 : Structure anatomique schématique du bois (d'après Harrington, 1998)

Les matériaux lignocellulosiques contiennent également des composés organiques volatils nommés extractibles, ainsi que de minéraux. Les proportions de ces composés sont elles aussi très variables suivant la partie de la plante considérée. Dans le cas du bois, les extractibles représentent généralement de l'ordre de 5% de la matière sèche et les minéraux environ 1%. Les composés extractibles sont un ensemble de molécules complexes, solubles dans divers solvants, et conférant certaines caractéristiques physiques ou biologiques au bois (acides, phénols, terpènes, résines ou bien alcaloïdes par exemple). On les retrouve surtout chez les conifères. Les principaux minéraux rencontrés sont des alcalins : Ca, K, Si et Mg. Leur composition précise varie grandement d'une espèce à l'autre.

1.2 Les constituants du bois

Les CHL ont des structures moléculaires très différentes qui leur confèrent leurs propriétés physiques et biologiques particulières. Ces structures très différentes vont se traduire par des comportements spécifiques lors de la pyrolyse.

1.2.1 Cellulose

La cellulose est le constituant de la biomasse le mieux connu : sa structure simple et ses nombreuses utilisations industrielles font qu'elle a été beaucoup étudiée.

C'est un polymère de D-glucose, dont les monomères sont reliés entre eux par des liaisons β -(1-4)-glucosidiques (Figure 16). Il présente un haut degré de polymérisation (jusqu'à 10 000 unités de glucose) ainsi que de fortes interactions dues aux nombreuses liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires : ces caractéristiques lui confèrent une bonne stabilité thermique et mécanique [23].

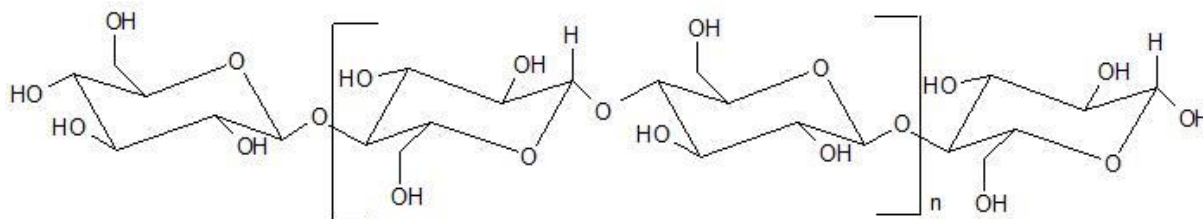


Figure 16 : Polymère de cellulose (le motif entre crochets est appelé cellobiose)

1.2.2 Hémicellulose

Les hémicelluloses regroupent un ensemble de polymères ramifiés composés de sucres divers (Figure 17), et présentant une grande variabilité naturelle.

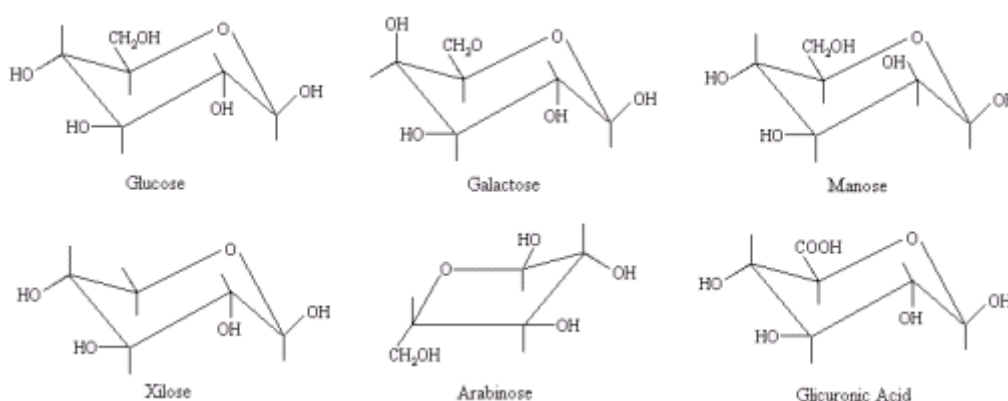


Figure 17 : Principaux sucres rencontrés dans les hémicelluloses

Leur structure exacte ne peut pas être définie car trop complexe et dépendante de la nature de la biomasse étudiée ainsi que de leur rôle physiologique. En effet, les hémicelluloses n'ont pas les mêmes composants principaux selon leur position dans la structure cellulaire de la biomasse considérée. Chez les résineux, elle est composée majoritairement de motifs de type galactoglucomannane, alors que chez les feuillus elle prend plutôt la forme d'arabinoglucuronxyanes [23]. Dans les deux cas, il s'agit de polymères constitués d'hexoses et de pentoses, ramifiés et comportant de nombreux groupements acétyl-. Le degré de polymérisation des hémicelluloses est faible (100 à 200). Les hémicelluloses sont généralement étudiées sous forme de xylane, un composé obtenu par hydrolyse alcaline de biomasse [24].

1.2.3 Lignine

Les lignines, à l'instar des hémicelluloses, sont un ensemble de polymères complexes et mal définis. Leurs compositions sont dépendantes des espèces et des conditions environnementales régnant lors de la croissance de la plante. Il est donc difficile de trouver sur un produit représentatif des lignines de différentes espèces de biomasse. La Figure 18 présente un exemple de structure possible de lignine naturelle. Il est difficile de bien représenter la lignine, car pour pouvoir l'isoler du reste de la plante, il faut passer par des étapes destructrices de sa structure (hydrolyse acide par exemple).

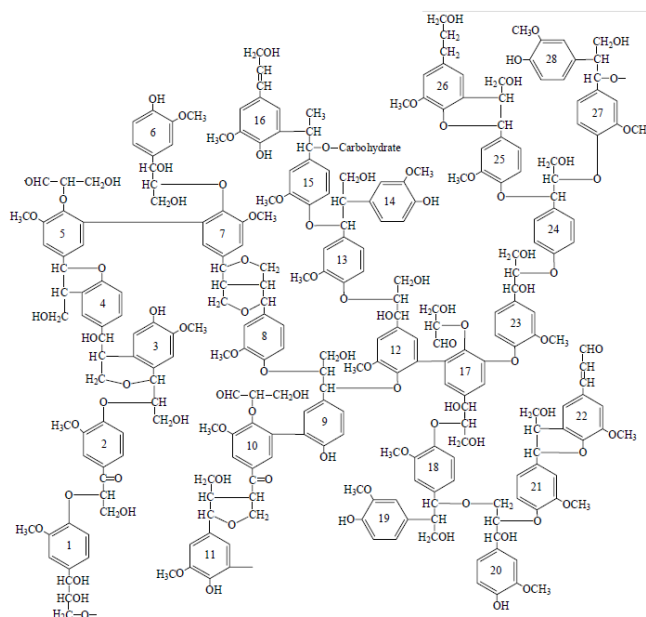


Figure 18 : Exemple de structure de lignine naturelle (d'après Adler, 1977)

Malgré sa complexité apparente, la lignine est principalement composée de trois monomères aromatiques hydroxylés semblables (Figure 19). Dans le cas des bois doux (conifères par exemple), elle est majoritairement composée d'unités coniféryliques.

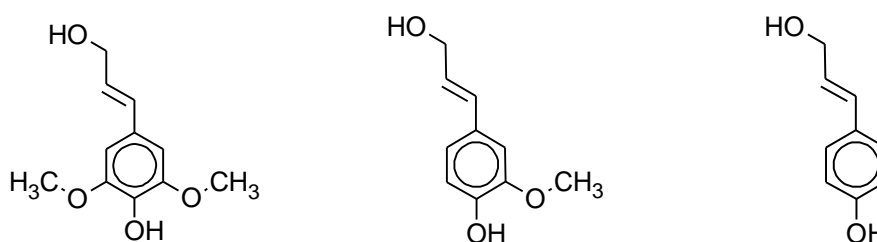


Figure 19 : Principaux monomères de la lignine (alcools sinapylique, coniférylique et p-coumarylique)

Au regard des structures des CHL, on comprend que leurs compositions élémentaires respectives diffèrent : la cellulose et l'hémicellulose ont des ratios massiques O/C > 1 alors que pour les différents types de lignine, O/C varie autour de 0,5. La lignine présente donc un pouvoir calorifique

plus élevé que les deux autres polymères. Ces différences de structure moléculaire vont également se traduire par des différences lors de leurs décompositions respectives.

1.3 La pyrolyse : décomposition thermique des biomasses lignocellulosiques

La pyrolyse d'une biomasse peut être considérée comme la somme de deux types de réactions : la pyrolyse primaire et les réactions secondaires des matières volatiles.

- La pyrolyse primaire est l'ensemble des réactions de décomposition de la matrice solide sous l'effet de la chaleur. Elle se caractérise par une perte de masse du solide. Les biomasses lignocellulosiques étant constituées d'un ensemble complexe de polymères, elles subissent des réactions de plusieurs types conduisant à l'émission de composés organiques (dépolymérisation par rupture de liaisons C-C ou C-O) et de gaz légers (par déshydratation, décarboxylation ou décarbonylation). Le solide résiduel est une matrice poreuse riche en carbone. La pyrolyse primaire est aussi appelée *dévolatilisation*.
- Les réactions secondaires des matières volatiles sont l'ensemble des réactions que subissent les composés organiques issus de la pyrolyse primaire. Elles peuvent se produire en phase gazeuse (réactions homogènes) ou au contact d'un solide (réactions hétérogènes). Elles peuvent conduire à une modification importante de la composition des produits de la pyrolyse primaire.

Dans cette étude bibliographique, nous allons analyser séparément les connaissances rassemblées pour l'étude de la pyrolyse primaire et des réactions secondaires des matières volatiles.

2 La pyrolyse primaire de biomasses lignocellulosiques

La pyrolyse primaire peut s'étudier selon une approche globale, en considérant la biomasse comme un seul composé homogène. On peut aussi considérer qu'une biomasse se comporte comme la somme de ses constituants moléculaires, les CHL. Nous allons comparer les principaux apports de ces deux approches pour la compréhension des mécanismes de la pyrolyse primaire des biomasses lignocellulosiques.

2.1 Etude globale

Mesure de la cinétique de pyrolyse

La cinétique de pyrolyse primaire d'une biomasse est par définition la vitesse de perte de masse de cette biomasse. De nombreuses études ont visé à déterminer la cinétique intrinsèque de la pyrolyse, en s'affranchissant de toute réaction secondaire des produits de pyrolyse et des limitations par le

transfert de matière et de chaleur. Ces études sont généralement réalisées dans des réacteurs d'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG).

Ce type d'installation présente les caractéristiques suivantes :

- Mesure de la perte de masse de très faibles quantités d'échantillon (< 10 mg), afin d'éviter à la fois les gradients de température et les réactions secondaires dans l'échantillon.
- Vitesses de montée en température faibles (< 10 K/min), afin d'éviter les gradients de températures dans l'échantillon.
- Présence d'un balayage de gaz inerte afin d'évacuer les produits de pyrolyse dès leur production.

L'échantillon, broyé et de masse très faible, forme une couche mince dans un creuset en matériau inerte, lui-même dans un réacteur chauffé extérieurement. L'évolution de sa masse est enregistrée au moyen d'une balance dont la précision atteint couramment 1 à 10 ng. La vitesse de perte de masse est également utilisée pour caractériser la décomposition des biomasses lignocellulosiques : on parle alors d'ATD pour Analyse Thermo-gravimétrique Différentielle. Le bois et la majorité des biomasses se décomposent principalement dans une plage de température comprise entre 250 et 500°C : la perte de masse est rapide dans cet intervalle de température, un pic caractéristique est observé en ATD.

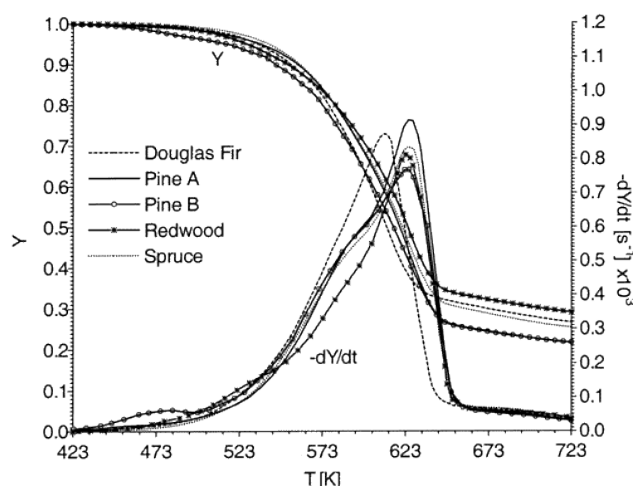


Figure 20 : Courbes ATG/ATD de différents conifères en chauffe lente (5°C/min) d'après [25]

Modélisation de la cinétique de pyrolyse

La cinétique de pyrolyse du bois est souvent modélisée en considérant une seule réaction de dégradation donnant 3 produits. Cette approche simple permet d'intégrer la cinétique dans des modèles plus complexes prenant en compte les transferts de matière et de chaleur dans les particules, voire dans les réacteurs. Dans ces cas, elle est souvent décrite par :

$$\frac{dm}{dt} = -k * (m(t) - m_{\infty})^n \quad \text{Équation 4}$$

où k ($s^{-1}.kg^{-n+1}$) est la constante cinétique de la réaction, $m(t)$ et m_{∞} (kg) la masse d'échantillon à l'instant t et la masse finale respectivement et n l'ordre de la réaction (souvent considéré égal à 1).

La constante de réaction s'exprime généralement selon une loi d'Arrhenius dépendante de la température :

$$k = k_0 * e^{\left(-\frac{Ea}{R*T}\right)} \quad \text{Équation 5}$$

Avec k_0 ($s^{-1}.kg^{-n+1}$) le facteur pré-exponentiel, Ea ($kJ.mol^{-1}$) l'énergie d'activation, R ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$) la constante des gaz parfaits et T (K) la température.

Cependant, les paramètres cinétiques ainsi déterminés sont difficiles à exploiter ou même à comparer. En effet, les conditions opératoires et le type de biomasse choisie sont autant d'éléments qui diffèrent d'une étude à l'autre et vont influencer sur les couples k_0/Ea déterminés.

Ainsi, de nombreux auteurs se sont penchés sur des modélisations plus complexes, mettant en jeu plusieurs réactions parallèles et/ou en série ayant chacune une cinétique décrite par l'équation 4 [16]. Ces différentes réactions sont associées aux décompositions respectives des constituants CHL de la biomasse, comme nous le verrons plus bas. Ces modèles cinétiques plus poussés permettent de mieux prédire les temps de réactions et les températures de décomposition que les modèles simples à une seule réaction [26].

Produits de pyrolyse primaire

L'étude des produits issus des réactions primaires de décomposition des biomasses est complexe, en raison notamment de la réactivité de ces produits. Pour s'affranchir de la présence des réactions secondaires, qui se produisent au sein même des particules à des températures de l'ordre de 400°C [27], il est nécessaire de travailler avec des quantités d'échantillons très faibles. Les matières volatiles produites sont donc difficiles à analyser et quantifier, d'autant plus qu'elles sont souvent très diluées par les gaz vecteurs.

Différents types de réacteurs ont été développés dans le but de caractériser les produits des réactions primaires. Par exemple, des installations d'ATG peuvent être suivies d'analyseurs tels que des spectromètres de masse ou des spectromètres à infrarouge afin d'analyser les produits de la décomposition d'un échantillon en ligne. Ces techniques présentent des limites car ces appareils ne permettent de quantifier qu'un nombre limité de produits, principalement les gaz les plus légers.

En revanche, de nombreuses études ont pour objectif de déterminer les mécanismes et les produits de décomposition des CHL. Cette approche peut apporter un certain nombre d'informations quant aux produits de la pyrolyse primaire du bois.

2.2 Etude détaillée de la pyrolyse des CHL

Nous avons pu voir qu'il est très difficile d'étudier la pyrolyse primaire du bois, tant sur les aspects cinétique que sur la nature des produits formés. Dans cette partie, nous allons faire le point sur les relations entre la pyrolyse primaire du bois et celle de ses constituants CHL.

2.2.1 Cinétique

Un exemple d'ATG/ATD des CHL est illustré en Figure 21 : les trois polymères ont été portés à 900°C à une vitesse de 10°C/min séparément. Ces 3 composés modèles ont des caractéristiques de décomposition bien distinctes.

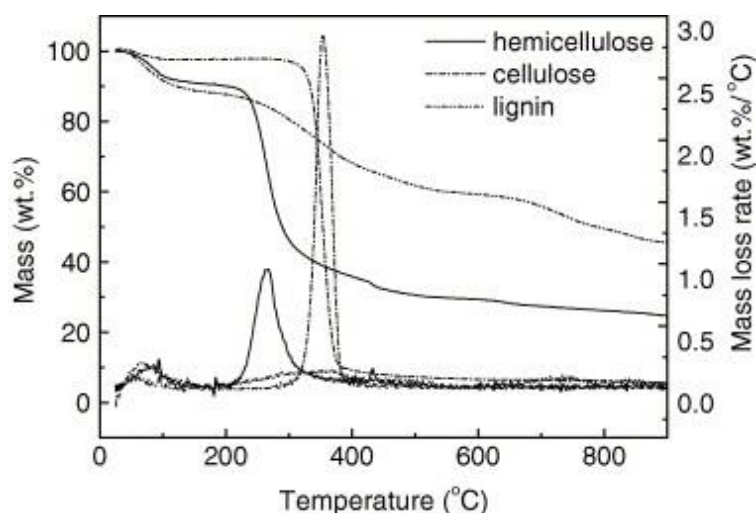


Figure 21 : ATG (pertes de masse) et ATD (vitesses de perte de masse) des composants de la biomasse [28]

Hémicellulose

La majeure partie de la perte de masse se produit entre 220 et 320°C. La perte de masse est ensuite très lente mais continue jusqu'à 900°C. Le résidu solide est de l'ordre de 30 % à 500°C et 20 % à 900°C sur base sèche (b.s.) [28, 29].

Lignine

La décomposition de ce polymère commence dès 200 à 250°C. Dans les conditions opératoires usuelles de DTG, on n'observe quasiment pas de pic de décomposition et la vitesse de décomposition reste faible tout au long de la plage de température considérée. Le résidu solide est donc important, de l'ordre de 60 % à 500°C et 45 % à 900°C (b.s.) pour la lignine alcaline étudiée en Figure 21. Cependant, il est important de remarquer que différents types de lignine sont étudiés dans la littérature, correspondant à différentes méthodes d'extractions (lignine alcaline, lignine de Klason, de Willstätter etc.). Ces produits ont des propriétés variables, et en particulier le rendement en char peut varier entre 22 et 45 % à 900°C selon le type de lignine considéré [30].

Cellulose

Sa décomposition se produit principalement entre 310 et 400°C [28, 29], et produit de 5 à 10 % de résidu solide à 900°C (b.s.) [29, 31]. La cellulose est considérée comme le constituant du bois le plus stable thermiquement, car sa décomposition commence à la température la plus élevée.

Additivité des cinétiques

Ces différences de stabilités thermiques s'expliquent par les différences de composition de ces polymères. La cellulose étant un polymère linéaire constitué d'un seul monomère, sa décomposition ne met en jeu qu'un nombre réduit de réaction, d'où une plage de température de décomposition restreinte. La lignine et l'hémicellulose sont des polymères ramifiés complexes constitués de nombreux monomères différents. Un grand nombre de réactions se produisent sur une plage de températures plus large que pour la cellulose.

Ces différentes réactivités se retrouvent lors de la décomposition d'échantillons de bois, à des vitesses de chauffe suffisamment lentes. De nombreuses études en DTG ont mis en évidence que plusieurs pics de décomposition se chevauchent entre 200 et 500°C. Ces différents pics sont généralement attribués aux décompositions des CHL, comme illustré en Figure 22.

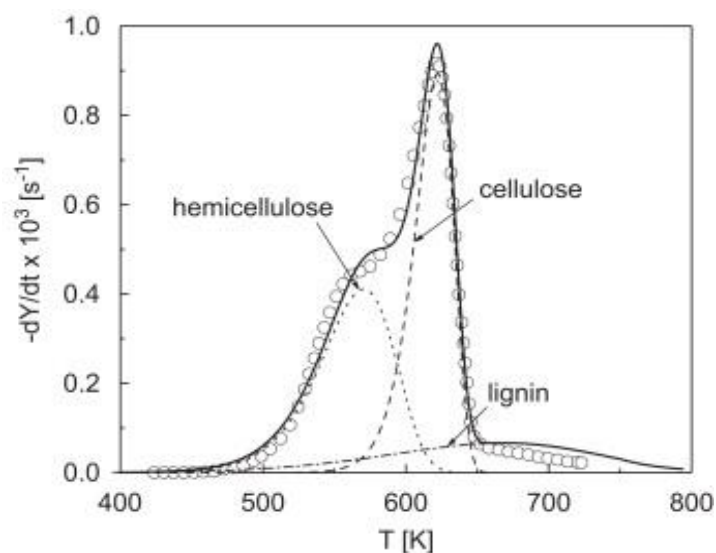


Figure 22 : DTG d'un échantillon de hêtre (cercles) et modélisation par la DTG des CHL isolés (courbes) [25]

En effet, si l'on considère que chaque constituant se décompose en suivant une cinétique simple comme celle décrite précédemment (équation 4), il est possible de modéliser la décomposition d'échantillons de bois. En connaissant leurs teneurs en CHL et les paramètres cinétiques propres à chaque constituant, de nombreuses études ont montré qu'il est possible d'obtenir une bonne adéquation entre les données expérimentales et les prédictions de ces modèles [25, 26, 32-36].

Cependant, cette approche a ses limites. Pour des biomasses dont les compositions s'éloignent de celles rencontrées dans les bois couramment étudiés, les paramètres cinétiques déterminés pour les composés modèles ne sont pas satisfaisants et doivent être adaptés. Ainsi dans [37], l'énergie d'activation du composant théorique cellulose est ajustée entre 130 et 200 kJ/mol et celle de l'hémicellulose entre 95 et 160 kJ/mol selon le type de résidu agricole étudié. Ces ajustements permettent de calculer des pertes de masses en très bonne adéquation avec les données expérimentales pour des biomasses très différentes.

On peut en conclure que la cinétique de pyrolyse pour la plupart des biomasses lignocellulosiques est le reflet de celle de ses composants. Cependant, la variabilité naturelle de ces constituants évoquée au § 1.2 implique des réactivités différentes. Il paraît donc délicat de se baser sur un seul jeu de paramètres cinétiques de composés théoriques pour modéliser la cinétique de pyrolyse primaire de n'importe quelle biomasse lignocellulosique.

2.2.2 Produits de décomposition des CHL

Cellulose

Différentes réactions de décomposition de la cellulose peuvent se produire en fonction de la température :

- A basse température ($< 300^{\circ}\text{C}$), des réactions de déshydratation et décarboxylation intramoléculaire se produisent majoritairement. Ces réactions entraînent la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Elles sont également responsables de la formation d'un résidu carboné solide, les chaînes polymériques résultantes étant plus stables thermiquement que la cellulose [38].
- Au-delà de 300°C , des réactions de dépolymérisation se produisent. La rupture des liaisons acétal entre les unités de cellobiose résulte en la formation de dérivés sucrés, dont le représentant principal est le lévoglucosane [38].

Les cinétiques des réactions se produisant à basse température sont très lentes, ce qui explique le faible résidu solide généralement observé dans la plupart des études sur la pyrolyse de cellulose.

La pyrolyse primaire de cellulose produit donc principalement des huiles condensables et de l'eau à hauteur de 80 % [20]. Le résidu solide est inférieur à 10 % au-delà de 400°C ; le reste est constitué de gaz incondensables, principalement du CO_2 et du CO [28]. Plusieurs auteurs ont également mis en évidence l'existence d'une compétition entre la production de lévoglucosane et de glycolaldéhyde pour des températures de pyrolyse supérieures à 400°C [38, 39].

A noter que ces réactions formant le lévoglucosane et d'autres dérivés en $\text{C}_5\text{-C}_6$ à haut point d'ébullition sont endothermiques [40]. La décomposition de la cellulose est souvent considérée comme responsable de l'endothermicité globale de la pyrolyse de bois. Cependant, cette endothermicité pourrait être liée principalement à la vaporisation des huiles formées seulement [41].

Hémicellulose

Le résidu solide issu de la pyrolyse de xylane à 500°C est d'environ 30 % de la masse initiale. Le principal produit condensable formé est l'eau à hauteur de 30 %. Les gaz incondensables, constitués surtout de CO et CO_2 représentent jusqu'à 30 % de la masse initiale de l'échantillon [20]. Les autres composés condensables résultant de la pyrolyse primaire sont des organiques légers, dont les plus importants sont l'acide acétique et l'acétol (hydroxypropanone) [29].

Lignine

Le résidu solide compte pour plus de la moitié des produits de décomposition de la lignine. Les principaux produits volatils sont l'eau et le dioxyde de carbone [20].

La pyrolyse de la lignine produit une grande variété de composés organiques aromatiques. Si la lignine alcaline, principalement composée d'unités coniféryliques, se décompose majoritairement en guaïacol [42], la décomposition de la lignine naturelle produit un grand nombre d'autres composés : des dérivés du guaïacol (issus de l'alcool coniférylique), du phénol (alcool p-coumarylique) et du syringol (alcool sinapylique), mais aussi du benzène et des furanes.

Le Tableau 4 synthétise les caractéristiques de la décomposition de ces trois polymères. On peut en déduire des grandes tendances quant aux produits de décomposition d'une biomasse lignocellulosique. Une biomasse riche en cellulose, telle que des résidus agricoles de type paille ou tiges, va produire principalement des huiles à travers des réactions endothermiques. Une plus grande proportion de lignine et d'hémicellulose résultera en un meilleur rendement en char et gaz permanents à travers des réactions globalement exothermiques [22].

Tableau 4 : Caractéristiques de la pyrolyse des polymères végétaux

Constituant	Résidu solide	Composés volatils majoritaires	Gaz incondensables	Chaleur de réaction
Cellulose	5-10 %	Lévoglucosane (+++) H ₂ O (++)	CO ₂ (+) CH ₄ (+)	Endothermique
Hémicellulose	25-35 %	H ₂ O (++) Acide acétique, acétol, sucres (+)	CO ₂ , CH ₄ (++) CO (+)	Exothermique
Lignine	35-45 %	H ₂ O (++) Phénols, aromatiques, furanes (+)	CH ₄ (++) CO ₂ (++)	Exothermique

2.2.3 Additivité des CHL lors de la pyrolyse

Contrairement à ce qui est observé pour les cinétiques de pyrolyse primaire, il n'est pas possible de prédire les produits de la pyrolyse d'un mélange CHL par une simple règle d'additivité se basant sur le comportement des composés séparés. En couplant un spectromètre de masse (MS) à un réacteur d'ATG, il est possible d'analyser en ligne les produits légers générés par les réactions de pyrolyse primaire de biomasse ou de ses constituants [20]. Cette technique, appelée TG-MS, permet de quantifier les produits de pyrolyse les plus légers (H₂O, CO₂, CO, CH₄ et H₂) malgré les faibles quantités d'échantillons utilisés dans une ATG.

Des interactions importantes entre les constituants de la biomasse se produisent lorsqu'ils sont pyrolysés en mélanges, comme illustré en Figure 23. La production d'huiles (*Tar*) n'augmente pas de manière linéaire avec la proportion de cellulose, lorsque celle-ci est mélangée à la lignine. Elle reste faible même à 90 % de cellulose, signe d'une forte inhibition des réactions de production d'huiles par

la lignine. De plus, la lignine et la cellulose en mélanges produisent plus d'eau, de CO et de CO₂ que lorsqu'ils sont étudiés séparément. De même, les mélanges de xylane et cellulose ne se comportent pas comme la somme de ces composés pris séparément. Dans ce cas aussi, la production d'huiles est inhibée au profit de celle d'eau. Cependant ces interactions apparaissent moins importantes que celles entre cellulose et lignine d'après la Figure 23.

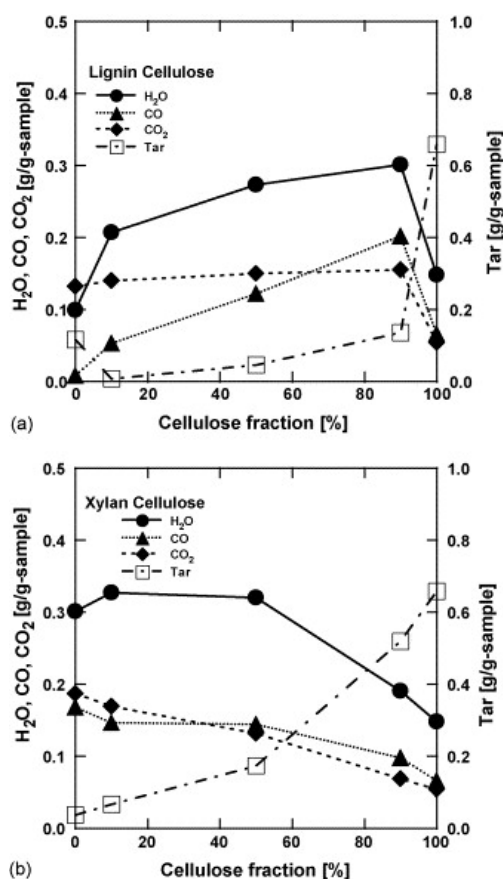


Figure 23 : Principaux produits de la pyrolyse de mélanges artificiels de (a) lignine et cellulose et (b) xylane et cellulose, déterminés par TG-MS [20]

Pour un mélange CHL proche de la composition d'une biomasse réelle, ces mêmes interactions se produisent et résultent en une diminution d'un facteur 20 de la production de lévoglucosane et une augmentation de celle de CO et CO₂ [43]. Il semble donc qu'en présence de lignine et d'hémicellulose, les réactions de dépolymérisation de la cellulose soient moins prépondérantes que lors de sa pyrolyse seule. Ces interactions entre les trois constituants résultent également en une production accrue de glycolaldéhyde aux dépens de celle de lévoglucosane : ce phénomène est le signe de la présence de réactions secondaires, le glycolaldéhyde étant un produit de décomposition du lévoglucosane [33].

De telles interactions ont également été mises en évidence à plus grande échelle. Lors de la pyrolyse de mélanges cellulose-lignine et cellulose-xylane à haute température (> 800°C) en réacteur à flux entraîné, la production de CO₂ est jusqu'à 50 % plus élevée que celle observées pour les composés isolés [31]. Il apparaît donc que les produits de la pyrolyse primaire d'une biomasse ne sont pas

simplement la somme de ceux de ses constituants, quelle que soit l'échelle à laquelle se place l'observateur. On ne peut donc pas envisager un modèle généraliste de pyrolyse primaire de biomasse lignocellulosique basé sur le comportement individuel de ses constituants.

3 Les réactions secondaires des produits de pyrolyse

L'étude de la pyrolyse de bois en lit fixe continu nécessite une meilleure connaissance des matières volatiles produites et de leur réactivité. En effet, les vapeurs de pyrolyse sont susceptibles de réagir en phase homogène dès 500°C, et la présence de char à haute température peut avoir un effet catalytique sur la conversion des vapeurs. Par la suite, nous allons passer en revue les études et les données pertinentes concernant le craquage ou le reformage des vapeurs, dans des conditions opératoires représentatives de celles rencontrés dans des procédés de pyrolyse ou carbonisation en lit fixe.

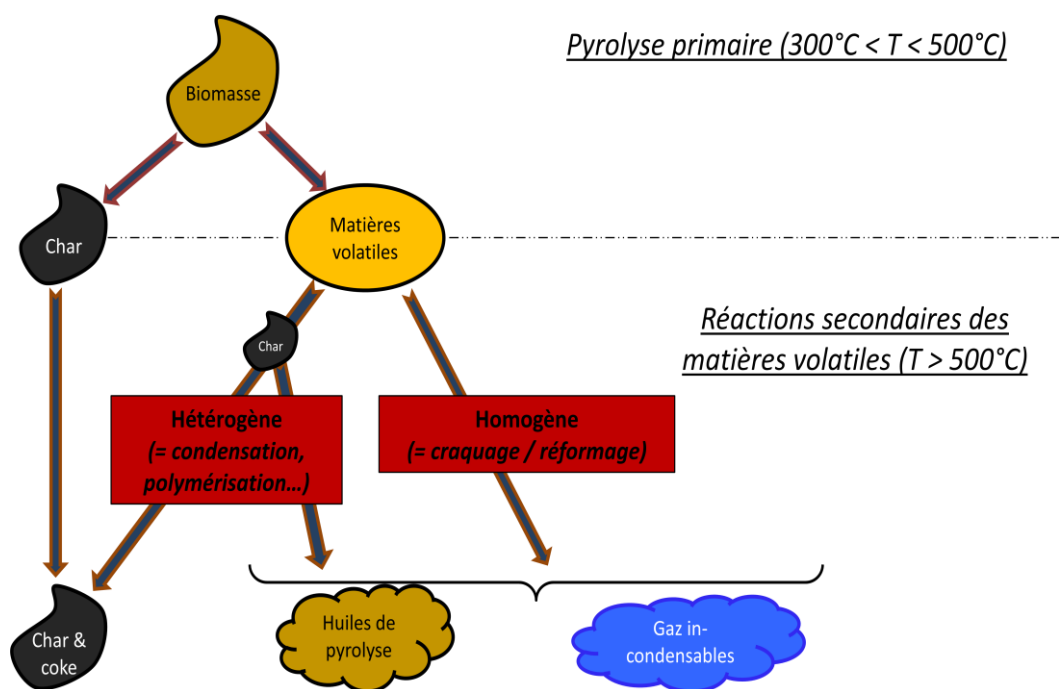


Figure 24 : Schéma global des réactions de pyrolyse

La Figure 24 synthétise l'ensemble des réactions secondaires susceptibles de se produire dans un réacteur à lit fixe. Elles sont regroupées en deux familles :

- les réactions homogènes, qui se produisent en phase gazeuse. On parle de craquage thermique en atmosphère inerte, et de réformage quand les matières volatiles réagissent avec la vapeur d'eau ou l'oxygène de l'air.
- les réactions hétérogènes se produisant au contact d'un solide, ici le char.

3.1 Les réactions homogènes : craquage thermique et réformage

Les réactions secondaires des vapeurs de pyrolyse en phase homogène ont fait l'objet de nombreuses études. Il est bien connu que des réactions de craquage thermique se produisent dès 500°C et influent de manière importante la répartition des produits de pyrolyse. Ces réactions ont généralement pour conséquence de diminuer la production d'huiles de pyrolyse au profit de celle de gaz légers. En conséquence, un maximum de production d'huiles est souvent observé aux alentours de 500°C lors d'expériences en pyrolyse rapide (Figure 25).

La présence d'air ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère de pyrolyse peut également favoriser les réactions de réformage des vapeurs de pyrolyse.

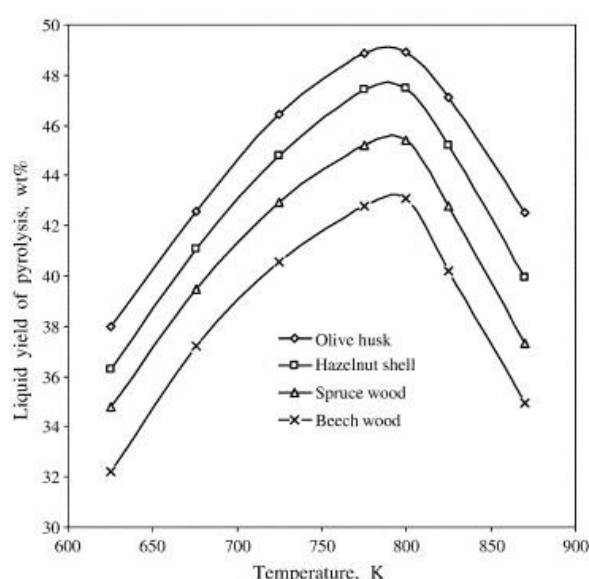


Figure 25 : Rendement massique en huiles de pyrolyse pour différentes biomasses vs. température de pyrolyse [44]

3.1.1 Cinétique des réactions de craquage thermique

La cinétique du craquage des vapeurs de pyrolyse en phase homogène a été beaucoup étudiée. En général, des vapeurs de pyrolyse de biomasse sont générées dans un premier réacteur, puis dirigées dans un second réacteur où la température et le temps de séjour sont contrôlés.

En raison de la grande variété des produits gazeux de pyrolyse, la description des réactions secondaires est complexe. Une manière d'aborder cette problématique est de raisonner sur la quantité de vapeurs condensables. Les auteurs de ces études considèrent donc généralement un schéma réactionnel simple constitué d'une ou deux réactions (Figure 26). La réaction 2 produisant des goudrons réfractaires est rarement prise en compte [45, 46] : elle représente le fait qu'une partie des vapeurs de pyrolyse est réfractaire au craquage thermique, c'est-à-dire qu'elle est non-réactive.

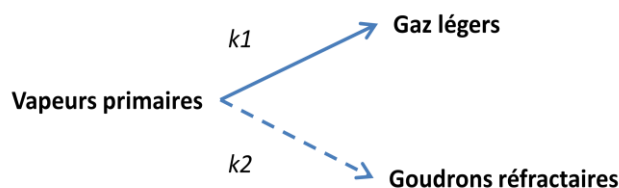


Figure 26 : Schéma réactionnel du craquage homogène des vapeurs de pyrolyse

La plupart des auteurs considèrent cependant une loi cinétique dépendant de la concentration totale en vapeurs en entrée du réacteur de craquage (réaction 1 uniquement).

Les réactions de craquage sont donc regroupées en une seule réaction de premier ordre par rapport à la concentration en vapeurs :

$$\frac{d\rho_v}{dt} = -k \times \rho_v(t) \quad \text{Équation 6}$$

Avec $\rho_v(t)$ (kg.m^{-3}) la concentration en vapeurs à l'instant t et k (s^{-1}) la constante cinétique de la réaction. Elle est exprimée selon une loi d'Arrhenius.

L'avancement des réactions de craquage est généralement estimé en comparant les rendements en huiles ou en gaz incondensables avant et après craquage. Les deux méthodes sont équivalentes si on ne considère que la réaction 1 dans le schéma illustré en Figure 26. Les valeurs des paramètres cinétiques déterminées dans la littérature sont résumées dans le Tableau 5 avec les conditions opératoires correspondantes. Nous avons sélectionné des résultats pour lesquels les conditions opératoires et les biomasses sont d'intérêt dans le cadre de nos travaux.

Tableau 5 : Conditions opératoires et paramètres cinétiques déterminés pour le craquage des vapeurs de pyrolyse en phase homogène (d'après [16]).

Auteurs	Réacteur pyrolyse	Pyrolyse primaire	Réacteur craquage	Conditions opératoires	k_0 (s^{-1})	E_a (kJ.mol^{-1})
Liden et al. [47]	BFB ^a	Peuplier 0,6-1,1 mm	--	450-550°C	$4,28.10^6$	107,5
Borosan et al. [45]	Batch tubulaire	Liquidambar broyé 450°C	Tubulaire	500-800°C 0,9-2,2 s	$6,3.10^4$	93,3
Font et al. [48]	Batch FB ^b	3-4 g coques amandes 0,3-0,5 mm	--	705-850°C	$4,5.10^6$	110,1
Cozzani et al. [49]	Batch tubulaire	15 g RDF ^c	--	500-900°C	$4,1.10^4$	102,3
Garcia et al. [50]	Batch FB	0,8-5 g MSW ^d	--	700-850°C < 5 s	$1,9.10^6$	99,5
Morf et al. [51]	Continu Vis sans fin	Epicéa/sapin 380°C 10-40 mm	Tubulaire	500-1000°C < 0,2 s	4.10^4	76,6
Fagbemi et al. [52]	Batch tubulaire	20-30 g bois 3-5 mm	--	400-900°C 0,3-4 s	4,34	23,4
Baumlin et al. [53]	Batch tubulaire	1 g hêtre broyé 540°C	RPA ^e	560-1030°C 0,3-0,5 s	$1,9.10^3$	59

^a : lit fluidisé bouillonnant (Bubbling fluidized bed, BFB) ; ^b : lit fluidisé (Fluidized Bed, FB) ; ^c : combustible dérivé de déchets (Refuse-Derived Fuel, RDF) ; ^d : ordures ménagères (Municipal Solid Waste, MSW) ; ^e : Réacteur Parfaitement Agité

Globalement, les valeurs des k_0 et Ea sont proches entre les différentes études rassemblées dans le Tableau 5. L'énergie d'activation est souvent proche de 100 kJ/mol et le facteur pré-exponentiel compris entre 10^4 et 5.10^6 s^{-1} dans la première partie du tableau. Les résultats des trois dernières études citées s'éloignent cependant de ces valeurs. Les travaux de Morf sont les seuls de cette liste non exhaustive à s'être déroulés en régime stationnaire, c'est-à-dire avec une production continue et constante de vapeurs de pyrolyse [51]. Dans les travaux de Fagbemi, les calculs déterminant le taux de conversion expérimental diffèrent des autres études [52]. Les résultats de Baumlin ont été obtenus dans un Réacteur Parfaitement Agité (RPA) dont le fonctionnement est nettement différent des autres réacteurs concernés ici, généralement modélisés comme un Réacteur Piston (RP) [53].

Ces différences dans les paramètres cinétiques ont des conséquences importantes sur les prédictions des cinétiques de conversion des vapeurs. Une énergie d'activation plus faible va induire une réactivité plus élevée à température donnée. Les paramètres cinétiques déterminés par Boroson, Morf et Baumlin ont été utilisés pour simuler la conversion théorique des vapeurs de pyrolyse en fonction de leur temps de séjour, à deux températures de craquage (500 et 700°C). En considérant un modèle cinétique tel que décrit plus haut, ces diverses valeurs de k_0 et Ea résultent en des différences marquées en termes de vitesse de conversion, comme illustré en Figure 27. Il convient de préciser que ces résultats ont été obtenus dans des conditions opératoires très différentes. De plus, dans le cas de Morf et Baumlin, la plage des temps de séjour des vapeurs était faible (0,2 - 0,5 s).

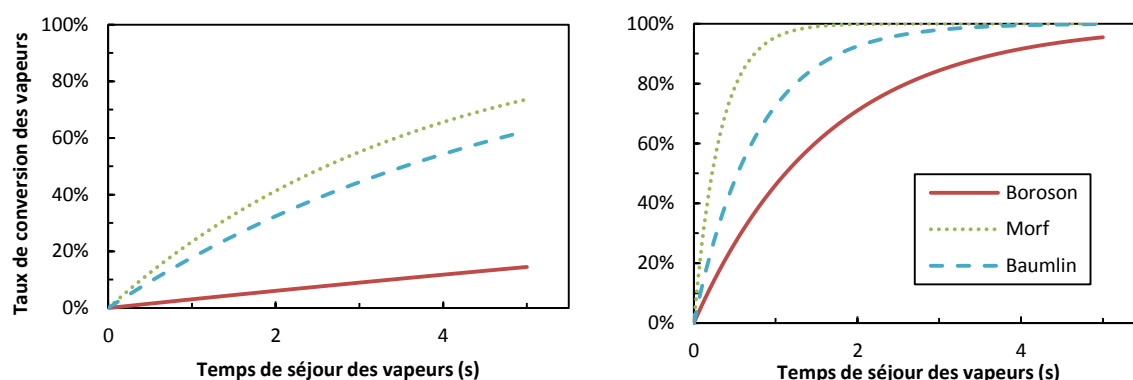


Figure 27 : Taux de conversion théoriques des vapeurs de pyrolyse en fonction du temps de séjour pour différents paramètres cinétiques (déterminés dans [45, 51, 53, 54]) pour des températures de craquage de 500°C (gauche) et 700°C (droite)

3.1.2 Produits des réactions de craquage thermique

Le craquage thermique des vapeurs de pyrolyse résulte en une diminution globale de la quantité de composés condensables au profit des gaz légers. Il s'accompagne également d'une modification de la composition de ces condensables.

Par exemple, les dérivés du guaïacol, produits principalement par la décomposition de la lignine, sont susceptibles d'évoluer en dérivés du catéchol ou du phénol, plus légers, sous l'effet de la chaleur. Ce craquage résulte en une production accrue de CH_4 et de CO et un changement de la composition des

condensables [55]. Le lévoglucosane, principal produit de décomposition de la cellulose, est craqué en formaldéhyde et en CO notamment [56].

L'ensemble de ces réactions influence donc le poids moléculaire moyen des huiles de pyrolyse. Ceci est illustré dans les travaux de Boroson : les vapeurs primaires produites dans son dispositif expérimental ont un poids moléculaire moyen de 640 g.mol^{-1} , alors que pour une conversion de 80 % par craquage, celui des vapeurs résiduelles diminue jusqu'à environ 450 g.mol^{-1} [45].

Evans et Milne [57] ont caractérisé ce phénomène en proposant une classification des vapeurs organiques condensables en trois catégories :

- Les goudrons primaires sont les produits de la pyrolyse primaire, un ensemble complexe de composés organiques oxygénés. On y retrouve des acides carboxyliques, des aldéhydes et des cétones, des sucres, des furanes ou encore des dérivés du guaïacol.
- Les goudrons secondaires deviennent majoritaires au-delà de 650°C , ils sont principalement représentés par la famille des phénols et les hydrocarbures mono-aromatiques (benzène, toluène, xylène).
- Les goudrons tertiaires apparaissent au-delà de 800°C et deviennent majoritaires après 900°C . Il s'agit principalement d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) comme le naphthalène ou le pyrène, et de composés aromatiques alkylés (indène, méthyl-naphtalène, fluorène). Ces composés ont des points de rosée très élevés et posent des problèmes de condensation et d'accumulation dans les procédés aval. Ils sont réfractaires, et donc difficile à détruire lorsqu'ils se sont formés, même à des températures supérieures à 1000°C [58].

Evans et Milne ont montré que le craquage thermique se traduit par une diminution globale des goudrons primaires au profit des secondaires et des tertiaires avec l'augmentation de la température. L'importance relative de ces classes de goudrons dans les condensables en fonction de la température de craquage à laquelle ils sont exposés est illustrée en Figure 28.

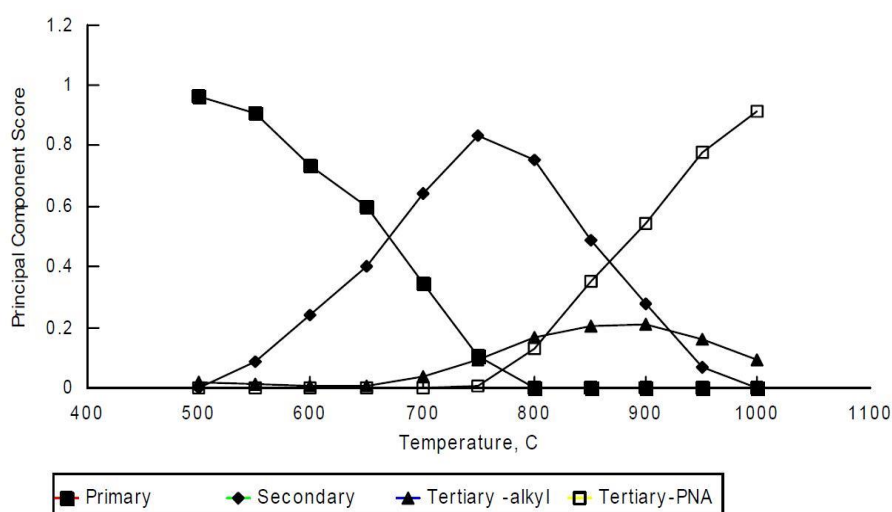


Figure 28 : Composition relative des huiles de pyrolyse par classes de goudrons en fonction de la température de craquage [57]

Les gaz légers produits par les réactions de craquage des vapeurs de pyrolyse sont, d'après Boroson et al. [45], principalement constitués de CO, représentant plus de 2/3 en masse des vapeurs craquées, suivi de CO₂ et de CH₄. Cependant, pour Baumlin, Fagbemi ou encore Morf, le CO₂ n'est pas un produit révélateur du craquage des vapeurs (Figure 29).

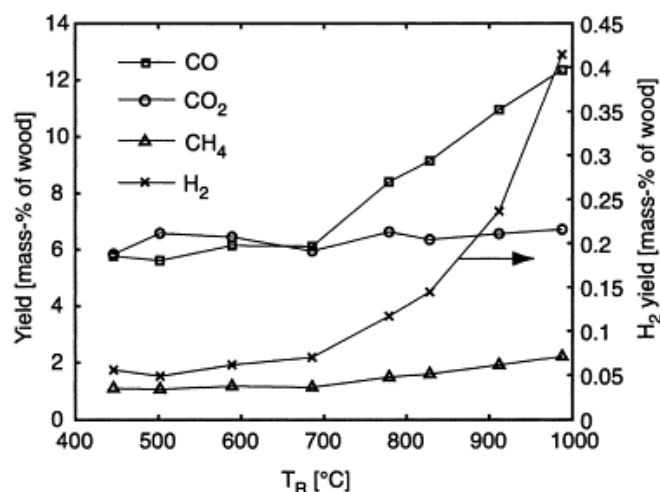


Figure 29 : Production de gaz vs. température de craquage des vapeurs de pyrolyse (d'après [51])

3.1.3 Réformage à l'oxygène et à la vapeur d'eau

La décomposition des vapeurs de pyrolyse en présence d'agents oxydants tels que l'oxygène ou la vapeur d'eau est souvent appelée reformage. Ce terme fait allusion à la pétrochimie, où le vapo-reformage et le reformage à l'air permettent d'obtenir de grandes quantités de dihydrogène à partir du méthane. Le reformage s'apparente donc aux réactions de craquage thermique : il résulte en une diminution de la quantité de vapeurs condensables au profit des gaz légers.

Influence de l'oxygène

La présence d'oxygène contribue globalement à diminuer les quantités de vapeurs de pyrolyse entre 700 et 1000°C. Cependant, pour de faibles débits d'air, Chen et al. [59] ont montré que l'influence de l'oxygène était négligeable devant celle de la température. Notamment, plus aucune différence n'est observée à 1000°C avec ou sans ajout d'oxygène dilué à 1 %.

En revanche, en augmentant le ratio air/biomasse, le rôle de l'oxygène sur la conversion des vapeurs devient nettement plus important. D'après Su et al. [60] la destruction des huiles de pyrolyse est supérieure à 90 % à partir d'un *Equivalence Ratio*⁴ (ER) de 0,15 dans la zone de craquage, pour un temps de séjour de 0,2 s.

⁴ L'ER, est défini comme le rapport entre le débit d'air nécessaire pour oxyder totalement un composé organique et le débit d'air effectivement injecté.

Le reformage à l'air semble être plus efficace sur les goudrons primaires que sur les composés aromatiques. L'augmentation de l'ER favorise la production de H_2 et de CO, signe que la présence d'oxygène induit aussi des réactions de craquage [60]. Cependant, au-delà d'un certain ER, la production de gaz combustible diminue, en raison des réactions d'oxydation. En fonction des conditions opératoires, la présence d'oxygène pourra donc favoriser le craquage des vapeurs de pyrolyse ou l'oxydation des gaz légers [58].

La plupart des études dans ce domaine sont toutefois menées dans des conditions opératoires sévères : à notre connaissance, il n'existe pas de données concernant le réformage à l'air des vapeurs de pyrolyse en dessous de 900°C.

Influence de la vapeur d'eau

La vapeur d'eau, bien que moins réactive que l'oxygène à température équivalente, joue également un rôle dans le craquage des vapeurs de pyrolyse. Pour des températures de 600 à 800°C dans un four à chute, Zhang et al. ont montré que les quantités d'huiles de pyrolyse récupérées sont respectivement 10 et 5 % inférieures en présence 1,6 kg de vapeur d'eau par kg de biomasse [58].

Il est intéressant de noter que la vapeur d'eau aurait un rôle opposé lors de la pyrolyse primaire de particules de biomasse ou de charbon minéral. Les composés très réactifs formés lors de la pyrolyse primaire à l'intérieur des particules seraient plus stables en présence de vapeur d'eau. Cela résulte en des rendements en char moins élevés, et des huiles de pyrolyse à plus forte teneur en oxygène, avec des fractions hydrosolubles plus importantes. La vapeur d'eau peut donc inhiber les réactions secondaires à l'intérieur des particules dans certaines conditions opératoires [61, 62]. Cet effet est particulièrement observable dans des configurations de pyrolyse en chauffe lente, pour lesquelles les vapeurs de pyrolyse et d'eau sont évacuées du réacteur avant de subir des réactions de craquage thermique dû aux hautes températures.

3.2 Les réactions de craquage hétérogène : activité catalytique du char

La catalyse hétérogène permet d'accélérer un grand nombre de réactions : leurs cinétiques vont être augmentées sans que les produits n'en soient affectés. De manière générale, un catalyseur solide interagit avec un réactif selon les deux mécanismes successifs suivants :

- La physisorption : le réactif, en phase fluide, est adsorbé à la surface du catalyseur solide. La liaison entre le réactif et le solide est faible (forces de Van der Waals). Ce phénomène est favorisé par l'existence de grandes surfaces spécifiques et d'une porosité importante. C'est le cas par exemple des zéolites, qui peuvent servir de tamis moléculaire (séparation de composés légers).
- La chimisorption : le réactif réagit avec le catalyseur pour former des liaisons covalentes. Cette étape permet de créer des complexes entre des sites actifs de surface et des molécules en phase fluide, et ainsi accélérer les cinétiques des réactions. Les sites actifs sont souvent

des métaux à la surface des catalyseurs. Les pots d'échappement catalytiques fonctionnent sur ce principe (réduction de NO_x en N_2 dans les gaz d'échappement).

Le char présente souvent une activité catalytique, notamment les chars issus de biomasses lignocellulosiques car ils présentent en général une porosité importante ($> 0,5$) et des surfaces spécifiques élevées ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$). La porosité des chars s'explique par la grande quantité de matières volatiles évacuées au cours de la pyrolyse et les différences de comportement entre les CHL : la cellulose ne laisse quasiment pas de résidu solide lors de sa décomposition alors que la lignine produit beaucoup de char. Comme ces deux constituants sont étroitement liés dans la biomasse, il en résulte un solide avec une porosité importante. De plus, cette porosité est constituée en grande partie de micropores et de mésopores, d'où une surface spécifique généralement élevée.

Les chars de biomasse sont donc des matériaux intéressants de part leurs propriétés d'adsorbants (physisorption). L'activation du char à l'air ou à la vapeur d'eau permet d'augmenter la surface spécifique et la porosité, afin d'améliorer leurs propriétés de physisorption. On parle alors de charbons actifs, qui peuvent être utilisés en tant que tamis moléculaires dans des procédés de séparation des gaz ou pour le piégeage des COV dans les fluides par exemple [63, 64].

Les chars de biomasse sont également très intéressants en tant que catalyseurs de craquage, car bien moins cher que les catalyseurs au fer ou au nickel couramment utilisés en industrie. Leur activité catalytique sur la conversion du méthane ou de HAP est intensément étudiée, mais les mécanismes de chimisorption en jeu ne sont pas encore bien compris. L'activité catalytique serait liée à la présence de sites actifs oxygénés à la surface des chars [65, 66] : il semble que la décomposition thermique de ces sites entraîne l'apparition d'atomes de carbone insaturés en surface du char [67].

Le craquage de composés carbonés à la surface du char a pour conséquence la déposition de carbone, ou coke, dans les pores sièges de ces réactions. Ce phénomène résulte en une désactivation du char, c'est-à-dire une baisse de son activité catalytique, en raison de la diminution du volume poreux accessible aux réactifs.

Nous nous intéresserons par la suite aux travaux menés sur l'activité catalytique du char pour le craquage des vapeurs condensables issues de la pyrolyse de biomasse.

3.2.1 Craquage de goudrons de gazéification

Le rôle catalytique du char a été étudié dans le cadre du craquage des goudrons de gazéification. Il pourrait constituer un catalyseur alternatif peu coûteux pour la purification des gaz de synthèse.

Dans les différents procédés de gazéification existants, des goudrons résiduels se retrouvent en plus ou moins grande concentration dans le gaz en sortie du réacteur. En raison des hautes températures régnant dans ces réacteurs, il s'agit de composés aromatiques tertiaires, réfractaires au craquage thermique comme nous l'avons vu précédemment. Le naphthalène est souvent étudié en tant que composé modèle, car c'est le composant majoritaire des HAP dans les gaz de synthèse.

Les études sur l'activité catalytique du char sont donc menées dans des conditions opératoires particulières, représentatives de celles rencontrées dans des procédés de gazéification : en particulier en présence de fortes concentrations de vapeur d'eau. Dans ces conditions, le char issu de biomasse permet réduire les concentrations en naphtalène dans le gaz de synthèse de plus de 90 % entre 800 et 900°C pour des temps de passage inférieurs à la seconde [68, 69].

Dans de telles conditions opératoires, l'activité catalytique du char est notable car il subit des réactions de gazéification en présence de vapeur d'eau ou de CO₂. Ces réactions entraînent une activation permanente du char de part la création de nouveaux sites actifs et en prévenant le bouchage des pores par cokéfaction.

3.2.2 Craquage des vapeurs de pyrolyse

L'influence d'un lit de char sur le craquage des vapeurs de pyrolyse a également été étudiée à des températures plus faibles, entre 400 et 700°C. Dans ces conditions opératoires, on se trouve en présence de vapeurs de pyrolyse majoritairement constituées de composés primaires et secondaires à des concentrations élevées.

Peu d'études concernant cette problématique ont été menées. Nous avons rassemblé les résultats disponibles dans la littérature pour des configurations expérimentales d'intérêt dans notre étude (Tableau 6). Il s'agit de montages expérimentaux où des vapeurs de pyrolyse sont générées dans un réacteur en batch puis dirigées vers un lit de char préchauffé dans un réacteur tubulaire. Nous nous sommes restreints aux résultats obtenus pour des températures de craquage comprises entre 400 et 600°C⁵.

Tableau 6 : Comparaison des effets d'un lit de char sur le craquage des vapeurs de pyrolyse tel qu'observé par différents auteurs (différences nettes par rapport au craquage thermique seul)

	Boroson et al. [70]			Sun et al. [71]		Gilbert et al. [72]
Température de craquage	400°C	500°C	600°C	500°C	600°C	600°C
Vapeurs condensables	-5,3 %	-5,5 %	-4,8 %	-13 %	-10 %	+2 %
Gaz permanents	+2,8 %	+3,4 %	+3,7 %	+11 %	+17 %	+5 %
Gaz majoritaire	CO ₂			CO ₂ / H ₂		CO ₂ /CO
Temps de passage	< 0,1 s			2,2 s		11,3 s

Bien que les conditions opératoires soient différentes d'une étude à l'autre, dans tous les cas l'ajout d'un lit de char dans la zone de craquage provoque l'augmentation de la production de gaz permanents, notamment de CO₂. Boroson et al. [70] ainsi que Sun et al. [71] observent parallèlement

⁵ Les auteurs ayant testé des températures supérieures à 600°C ont observé des réactions de gazéification du lit de char par la vapeur d'eau générée durant l'étape de pyrolyse. Les bilans de matière sur les produits en sortie étaient donc supérieurs à 100 % pour ces expérimentations. Les interprétations des résultats sont plus délicates dans ces conditions opératoires.

une diminution de la production de condensables. Le char issu de la pyrolyse de biomasse a donc bien une activité catalytique sur le craquage des vapeurs condensables de pyrolyse pour des températures du char inférieures à 600°C. Cependant, les résultats de Gilbert et al. [72] ne sont pas concordants sur ce point.

Les résultats de Sun et al. indiquent que le craquage des vapeurs est sélectif et concerne majoritairement les composés les plus légers produits lors de la pyrolyse primaire (acides, cétones, furanes). Boroson émet l'hypothèse que seule une partie des vapeurs est réactive, les composés aromatiques issus de la décomposition de la lignine (guaiacols). Les résultats de ce dernier sont cependant discutables car il n'observe pas d'augmentation de la conversion des vapeurs avec la température contrairement aux autres études sur le sujet.

Il est difficile de tirer des conclusions détaillées quant à l'effet d'un lit de char sur le craquage des vapeurs dans cette plage de température. Les différences entre les résultats obtenus peuvent s'expliquer autant par les différences dans les conditions opératoires (granulométrie du char, temps de séjour des vapeurs) que par celles de méthodologie, notamment en ce qui concerne la quantification des condensables.

4 Pyrolyse en présence d'oxygène

Afin de mieux comprendre les différents phénomènes en jeu dans le réacteur de pyrolyse du procédé NOTAR[®] nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'influence de la présence d'oxygène sur les réactions de pyrolyse primaire. Nous dresserons ensuite l'état des connaissances sur les mécanismes impliqués dans la propagation de la combustion dans milieu poreux combustible, configuration qui se rapproche de celle que nous étudions dans nos travaux.

4.1 Influence de l'oxygène sur les réactions de pyrolyse primaire

La cinétique de pyrolyse de bois en présence d'oxygène a été étudiée en ATG et DTG [73-77]. Il en ressort que la perte de masse des échantillons est modifiée par rapport à une pyrolyse en atmosphère inerte.

En premier lieu, la perte de masse principale se produit à une température plus basse en présence d'oxygène (Figure 30). Ce pic situé généralement entre 350 et 400°C en DTG et attribué à la décomposition de la cellulose se trouve décalé vers des températures inférieures à 350°C en présence d'oxygène [73-75]. A noter que l'amplitude de ce décalage augmente avec la concentration en oxygène. La vitesse de perte de masse des échantillons est également plus importante en présence d'oxygène, et augmente avec la concentration de ce dernier.

Une deuxième différence avec la pyrolyse en atmosphère inerte est l'apparition d'un deuxième pic de perte de masse entre 400 et 500°C. Celui-ci est logiquement attribué à la combustion du char

résiduel. Ici aussi, la température à laquelle la vitesse de perte de masse est maximale diminue quand la concentration en O_2 augmente.

Les cinétiques observées ne sont cependant pas bien modélisées par une superposition des cinétiques de pyrolyse des CHL et d'oxydation du char [76]. Les travaux d'Anca-Couce et al. [76] et de Amutio et al. [77] ont montré que la cinétique de décomposition de bois en présence d'oxygène est mieux représentée par un modèle intégrant en parallèle des réactions de pyrolyse des CHL et d'oxydation de ces mêmes CHL. Ainsi, il y aurait une compétition entre les réactions de pyrolyse et d'oxydation des CHL.

La présence de réactions d'oxydation semble avérée par les mesures des enthalpies de réactions par calorimétrie : la pyrolyse de bois en présence d'oxygène est exothermique, avec une enthalpie de réaction mesurée à -6,5 kJ/g, alors que l'enthalpie de pyrolyse du bois en atmosphère inerte est estimée à +0,2 kJ/g dans les mêmes conditions [76]. De plus, l'augmentation de la concentration en oxygène dans l'atmosphère de pyrolyse entraîne l'augmentation de la production de CO_2 et du ratio CO_2/CO , ce qui confirme l'existence de réactions d'oxydation dans les réacteurs d'ATG.

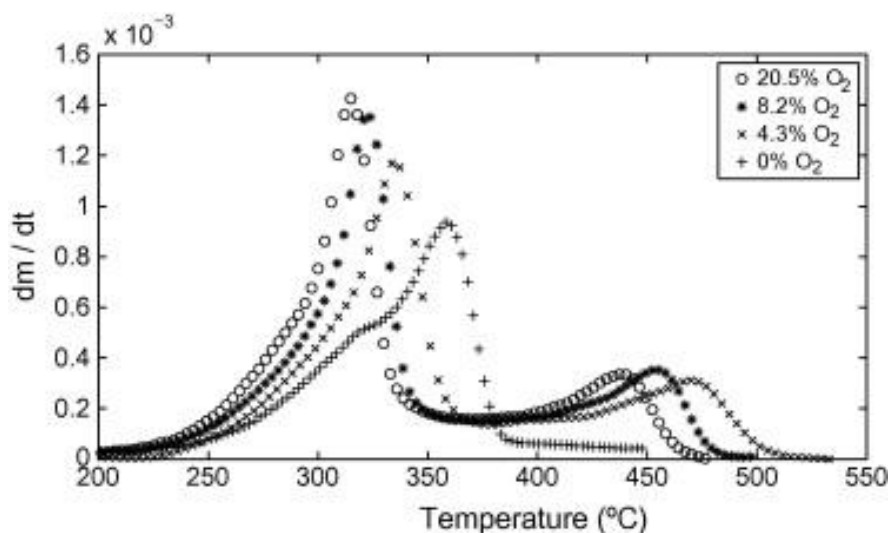


Figure 30 : Comparaison des courbes DTG de pyrolyse de pin en atmosphère inerte et en présence d' O_2 à différentes concentrations dans l'azote [76]

Toutefois, il n'est pas certain que les réactions d'oxydation se produisent exclusivement au niveau du solide. Fang et al. [74] ont obtenu des résultats similaires lors de la pyrolyse de bois sous air et sous azote en ATG pour différentes biomasses. Selon eux, l'augmentation de la vitesse de perte de masse ne serait pas liée à des réactions d'oxydation mais à un dégagement de matières volatiles plus rapide. Seules ces matières volatiles seraient oxydées par l'air pour des températures inférieures à 400°C.

Ces différentes interprétations de l'influence de l'oxygène sur les réactions de pyrolyse reflètent la difficulté à modéliser clairement les processus en jeu lors de la pyrolyse de biomasse. Les propriétés du solide qui évoluent avec la température ainsi que la présence de matières volatiles susceptibles d'être brûlées dans le réacteur rendent très complexe l'interprétation des phénomènes impliqués dans la perte de masse d'une biomasse en présence d'air. Il est également possible que les réactions

d'oxydation, exothermiques, modifient localement la température au niveau de l'échantillon lors des ATG : il y aurait un couplage qui induirait un biais dans la mesure des cinétiques.

4.2 Combustion en milieu poreux : *reverse smoldering*

4.2.1 Description générale

La propagation d'une zone de combustion en milieu poreux est appelée *smoldering*, ce qui peut se traduire par combustion lente. De nombreux domaines sont concernés par cette problématique : le *smoldering* entre en jeu dans l'étude de la combustion des cigarettes [78], des feux de forêts (combustion lente des troncs d'arbres [79]), des incendies domestiques (combustion de mousses polymères ou de tissus [80]), de la propagation d'incendies souterrains (mines de charbon [81], exploitation de schistes bitumineux [82]) ou de l'incinération de divers déchets organiques [83, 84].

Ces configurations très différentes *a priori* présentent des similitudes :

- Le combustible est solide et a une structure poreuse,
- une zone de hautes températures dans laquelle se produisent des réactions d'oxydation (zone réactionnelle) se propage dans le milieu poreux.

Le déplacement de la zone réactionnelle dans un milieu poreux dépend principalement de la montée en température du solide combustible et du flux d'oxygène qui y est apporté. Par exemple, la combustion de bois humide sera plus lente car l'eau présente doit être évaporée pour permettre la montée en température du solide. De plus, un flux d'air plus important peut accélérer la propagation de la zone réactionnelle : ainsi, une cigarette se consume plus rapidement lorsque de l'air y est aspiré. Ces exemples concrets permettent de comprendre que les phénomènes de transferts de chaleur (montée en température) et de matière (apport d'oxygène) jouent un rôle prépondérant dans le comportement d'une zone de combustion en milieu poreux.

Considérons un lit fixe constitué par un solide poreux combustible dans lequel de l'air est injecté à une extrémité : cette configuration est représentative de divers procédés comme l'incinération de déchets, la combustion de cigarettes ou la combustion souterraine d'huiles de schiste par exemple. On parle alors de *forced smoldering* car l'apport du comburant est imposé et ne dépend plus de la convection naturelle ou de la diffusion.

Deux configurations de *forced smoldering* peuvent être distinguées (Figure 31) :

- L'air traverse la zone n'ayant pas encore réagi, on parle de *reverse* ou *counter-current smoldering* (ou parfois *reverse combustion*).
- L'air arrive à travers la zone ayant déjà réagi avant d'atteindre la zone réactionnelle, on parle de *forward* ou *co-current smoldering* [85]

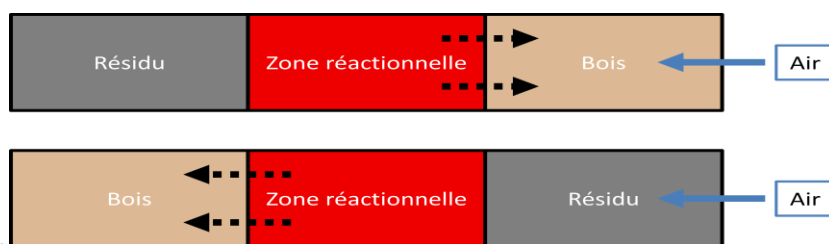


Figure 31 : Différence entre le reverse (haut) et le forward smoldering (bas)

Dans les deux cas, une zone réactionnelle alimentée en air se déplace vers le bois (ou tout autre matériau combustible) n'ayant pas encore réagi. Cependant, les structures des zones réactionnelles (profil de températures, épaisseur) sont différentes dans les deux configurations.

On s'intéresse par la suite seulement au *reverse smoldering*, qui est une configuration analogue à celle du pyrolyseur à lit fixe étudié dans le cadre de cette thèse. La Figure 32 illustre les différents phénomènes mis en jeu dans la zone réactionnelle.

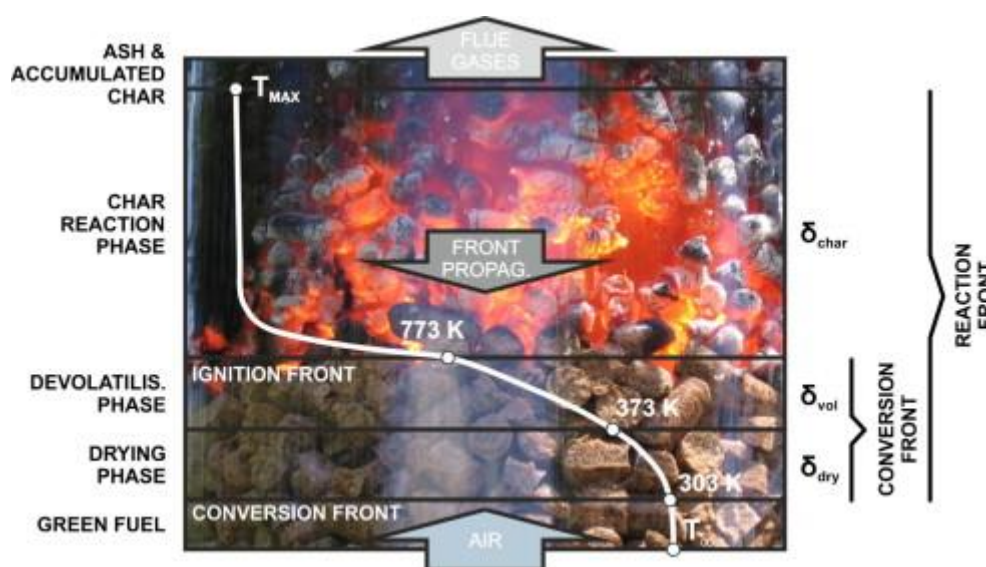


Figure 32 : Schéma détaillé de la structure d'un front de reverse smoldering [86]

Schématiquement, cette zone réactionnelle peut être divisée en deux zones principales, séparées par un front de combustion (*ignition front*) :

- La première, en amont du front de combustion, où le combustible solide subit une phase de séchage puis une phase de pyrolyse à mesure que le front de combustion se rapproche et que la température augmente progressivement,
- La seconde, à partir du front de combustion, où les réactions d'oxydation du char et des matières volatiles se produisent lorsque la température est suffisamment élevée (500°C dans cet exemple) : la température du milieu augmente alors rapidement vers une valeur maximale après le front de combustion puis reste stable en aval de ce dernier.

De nombreuses études ont porté sur la caractérisation du *reverse smoldering* et de la propagation de cette zone réactionnelle, principalement dans le domaine de la combustion en lit fixe de biomasses ou autres matériaux organiques [72, 80, 83-90]. Elles ont permis de mieux comprendre le rôle des phénomènes de transferts couplés au sein de la zone réactionnelle et l'influence des paramètres opératoires et des propriétés des matériaux.

Un exemple de réacteur permettant d'effectuer ces études est illustré en Figure 33. Ici, un brûleur (*pilot burner*) provoque un début de combustion sur le haut du lit fixe, et de l'air est injecté par le bas du réacteur (*primary air*).

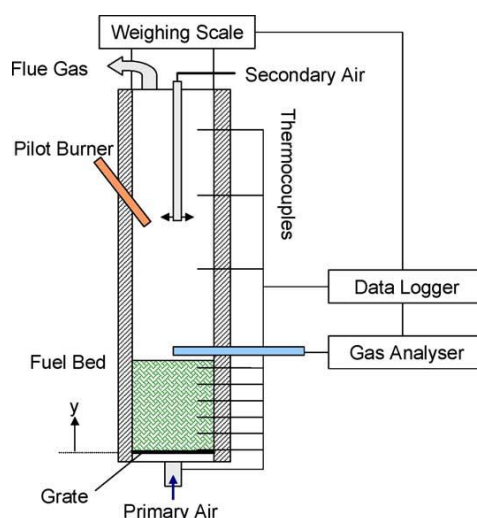


Figure 33 : Réacteur expérimental d'étude de combustion de biomasse en lit fixe [87]

De manière générale, les auteurs observent la propagation d'une zone réactionnelle le long du lit fixe, de la zone d'allumage vers l'injection d'air. Ceci se traduit par un pic de température passant successivement chaque thermocouple placé au sein du réacteur (Figure 34, jusqu'à $t = 1000$ s). Dans l'exemple illustré en Figure 34, les températures augmentent de 50 à 700°C environ de manière continue lors du passage du front de combustion : les zones de séchage (100°C) et de pyrolyse (300-500°C) illustrées en Figure 32 sont d'épaisseur négligeable car on n'observe pas de palier de température pouvant correspondre à ces zones. Par la suite, nous assimilerons donc la propagation de la zone réactionnelle à celle du front de combustion caractérisé par cette hausse rapide de la température.

Pour des débits d'air assez faibles, il y a formation d'un résidu carboné en aval du front de combustion. Si l'injection d'air est maintenue, on assiste alors à la propagation d'une nouvelle zone réactionnelle en sens inverse : elle correspond à la combustion du résidu carboné (Figure 34, après $t = 1000$ s).

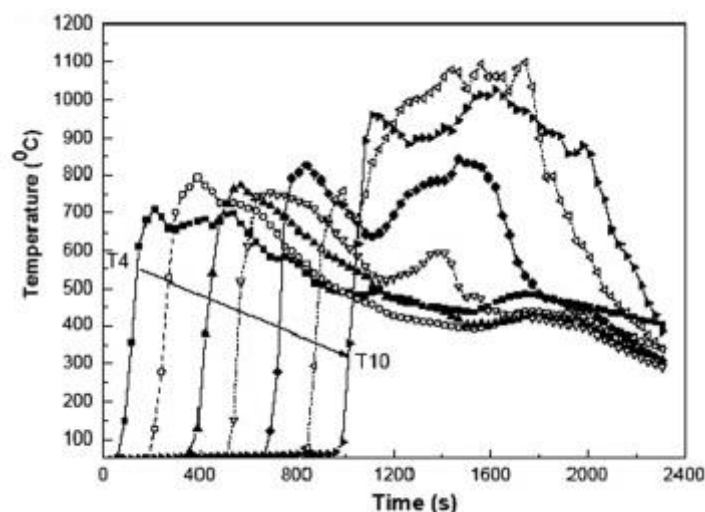


Figure 34 : Températures lors de la propagation de la zone réactionnelle dans un lit fixe [88]

Dans les travaux sur le *smoldering* et la combustion en lit fixe de biomasse, le régime de combustion est donc souvent caractérisé par ces deux paramètres mesurables : la vitesse de propagation et la quantité de résidu carboné. Ces deux paramètres résultent d'un ensemble de phénomènes couplés complexes.

4.2.2 Propagation de la zone réactionnelle

La propagation de la zone réactionnelle est principalement limitée par les transferts thermiques au sein du milieu poreux [85]. Dans une configuration de reverse smoldering, le transfert de chaleur vers les particules de bois se fait essentiellement par conduction et rayonnement de la zone réactionnelle. La conductivité thermique des matériaux étudiés et la température de la zone réactionnelle sont donc deux paramètres clés qui contrôlent la vitesse de propagation.

On constate expérimentalement que la vitesse de propagation augmente avec le débit d'air [84, 86, 89] jusqu'à une certaine valeur de ce dernier : c'est le régime de combustion riche (*oxygen-limited combustion*). Dans ce régime, une augmentation du débit d'air entraîne une élévation de la température de la zone réactionnelle, et donc une intensification du transfert thermique par rayonnement. Au-delà d'une valeur limite du débit d'air, on se trouve en régime de combustion pauvre (*fuel-limited combustion*) et la vitesse de propagation n'augmente plus avec le débit d'air. Pour des valeurs très importantes du débit d'air, la combustion s'arrête à cause du refroidissement de la zone réactionnelle.

L'augmentation de la température de l'air injecté accélère la montée en température des particules en amont de la zone réactionnelle, et donc la vitesse de propagation de cette dernière [88].

A densité apparente de lit équivalente, la vitesse de propagation est plus importante quand les particules sont plus petites [87]. Cela s'explique par le fait que des petites particules ont un rapport

surface/volume plus important que de grosses particules : le transfert de chaleur par conduction entre les particules est alors favorisé et la cinétique apparente de pyrolyse augmente.

Indépendamment d'autres paramètres, la vitesse de propagation de la zone réactionnelle est inversement proportionnelle à la densité apparente du lit de biomasse [85, 87]. Pour cette raison, la vitesse de propagation de la zone réactionnelle est parfois exprimée en flux de matière consommée (en $\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) [90].

Enfin, l'augmentation du taux d'humidité des particules résulte également en la diminution de la vitesse de propagation de la zone réactionnelle [88]. L'énergie nécessaire pour sécher les particules étant plus importante, la vitesse apparente de pyrolyse diminue en conséquence et la propagation est donc plus lente. Le corollaire de cet effet est qu'il faudra augmenter le débit d'air pour maintenir une vitesse de propagation constante avec une biomasse plus humide.

4.2.3 Quantité de char résiduelle

En régime de combustion riche, l'air injecté est entièrement consommé dans la zone réactionnelle [84, 89] : les réactions d'oxydation s'y produisant sont donc la seule source d'énergie provoquant sa propagation. La partie en aval de la zone réactionnelle, constituée d'un résidu solide carboné, est donc inerte dans ces conditions opératoires. Pour des débits d'air suffisamment faibles, il est prédit que le char formé par pyrolyse en amont de la zone réactionnelle n'est pas du tout oxydé : seuls les produits gazeux de pyrolyse réagiraient avec l'oxygène de l'air [84].

Cependant, la prédiction de la quantité de résidu solide pour des conditions opératoires données est complexe et dépend de nombreux paramètres expérimentaux. Les études sur la combustion de biomasses en lit fixe permettent néanmoins de comprendre l'influence des paramètres opératoires sur la quantité de char résiduelle.

D'après les travaux de Ryu et al. [87] et de Yang et al. [84], l'augmentation du débit d'air provoque une diminution de la quantité de char en aval de la zone réactionnelle. Cela traduit le fait que lorsque le débit d'air augmente, la cinétique apparente de pyrolyse n'augmente pas de manière suffisante pour que tout l'oxygène soit consommé par les produits gazeux de pyrolyse dans la zone réactionnelle. La concentration en oxygène en aval de la zone réactionnelle augmente en conséquence, et des réactions d'oxydation hétérogène du char se produisent.

L'augmentation du taux d'humidité des particules résulte également en une oxydation accrue du char après la zone réactionnelle. Les mêmes auteurs ont une explication analogue à celle évoquée ci-dessus : l'augmentation du taux d'humidité ralentit la pyrolyse apparente, d'où une quantité supérieure d'oxygène disponible en aval du front de combustion. Cet oxygène peut donc réagir en surface du char résiduel alors que la pyrolyse des particules n'est pas achevée [84, 87, 88].

Enfin, toujours d'après les travaux de Ryu et al. [87], l'augmentation de la taille des particules résulte en une plus grande quantité de char résiduel. La vitesse de montée en température est plus faible pour de plus grosses particules, ce qui se traduit par un gradient de température plus faible dans la zone réactionnelle. En d'autres termes, la hauteur de la zone de pyrolyse est plus importante, et

l'oxygène est plus susceptible de réagir complètement avec les produits gazeux de pyrolyse et non avec le char en aval de la zone réactionnelle.

5 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de dresser l'état des connaissances sur la pyrolyse du bois. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux réactions primaires de pyrolyse, qui peuvent être définies comme étant les réactions de décomposition de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine se produisant en régime chimique. La démarche de considérer une biomasse comme la somme de ses constituants CHL est attirante, car ces trois composés représentent plus de 95 % de la masse sèche d'un grand nombre de biomasses, et du bois en particulier. De plus, il est avéré que la cinétique de décomposition d'une biomasse est la somme des cinétiques de décomposition de ces trois composants.

Cette approche souffre néanmoins de limites :

- Si la cellulose est un polymère très bien connu, il n'en va pas de même pour l'hémicellulose et la lignine, dont les structures sont très complexes et variables en fonction de l'origine de la biomasse. Parler de composé modèle pour ces molécules est donc souvent inexact.
- Si on s'intéresse aux produits de décomposition des CHL, il apparaît clairement des interactions entre ces composés. Dès lors, il n'est pas possible de prédire quels seront les produits de la décomposition d'une biomasse en se basant uniquement sur ses constituants CHL.

La description précise de la pyrolyse primaire reste donc un défi, en raison de la complexité et de la variabilité du « matériau » biomasse. La variabilité naturelle des différents types de bois, ainsi que la diversité des procédés employés lors de ces études ne permettent pas de connaître exactement les produits issus des réactions primaires.

C'est ce constat qui amène la plupart des chercheurs dans le domaine à considérer les produits de la pyrolyse en tant que groupes, en particulier les vapeurs condensables qui peuvent regrouper plusieurs centaines de composants organiques. Ces vapeurs sont souvent appelées huiles ou bio-huiles lorsqu'elles sont condensées pour être valorisées, ou goudrons lorsqu'elles constituent des polluants dans les procédés, notamment de gazéification. Les réactions de craquage qui transforment les vapeurs primaires en goudrons tertiaires (« maturation des goudrons ») sont un ensemble complexe de réactions : c'est le craquage thermique.

Ce craquage, se produisant en phase gazeuse, a été beaucoup plus étudié que les réactions hétérogènes des vapeurs sur un lit de char. L'activité catalytique du char est avérée à hautes températures (> 800°C) sur le craquage des goudrons tertiaires. Cependant, il existe très peu d'études concernant le craquage des vapeurs primaires à des températures inférieures à 700°C : nous n'avons donc que très peu d'informations sur le rôle du craquage hétérogène dans un procédé de pyrolyse à lit fixe continu.

A notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales provenant d'installations de pyrolyse à lit fixe continu dans la littérature, que ce soit en fonctionnement allothermique ou autothermique. Cependant, nous avons pu constater que les configurations de *reverse smoldering* (combustion à contre-courant), et en particulier la combustion de biomasse en lit fixe, présentent des similitudes avec le procédé étudié dans le cadre de nos travaux.

Les cinétiques de pyrolyse primaire sous air sont sensiblement différentes de celles sous atmosphère inerte : la présence d'oxygène induit des réactions d'oxydation des CHL en parallèle des réactions de pyrolyse primaire. La validité des paramètres cinétiques obtenus en ATG sous air reste cependant discutable car des couplages entre les réactions de pyrolyse primaire et les réactions d'oxydation des produits de pyrolyse ne sont pas à exclure.

Dans un réacteur à lit fixe, la conjugaison de la présence d'air, de hautes températures et de produits combustibles provoque la propagation d'une zone réactionnelle. La vitesse et la structure de cette zone réactionnelle dépendent de nombreux paramètres, car elle est le siège de nombreux phénomènes de transfert couplés ainsi que de réactions de pyrolyse et d'oxydation en phase homogène et/ou hétérogène. Le débit d'air injecté est le paramètre le plus important : il influence en particulier la vitesse de propagation de la zone réactionnelle et la quantité de résidu solide en aval de cette zone.

Chapitre 3

Etude du craquage homogène et hétérogène des vapeurs de pyrolyse

Introduction

Ce chapitre présente les résultats de l'étude expérimentale du craquage des vapeurs de pyrolyse sur un lit de char. Cette problématique est d'importance dans une configuration de pyrolyse en lit fixe continu, où les vapeurs formées par la décomposition du bois traversent un lit de char à haute température.

Cette étude comporte deux volets : en premier lieu, nous avons caractérisé les réactions secondaires de craquage homogène des vapeurs, c'est-à-dire les réactions se produisant en phase gazeuse sous l'effet des hautes températures (le « craquage thermique »). Dans un second temps, nous avons étudié les réactions hétérogènes des vapeurs de pyrolyse aux mêmes températures grâce à l'ajout d'un lit de particules de char dans le réacteur. Enfin, la comparaison de ces résultats nous a permis de mettre en avant la contribution spécifique de ces réactions hétérogènes au craquage des vapeurs de pyrolyse dans une configuration à lit fixe.

1 Matériel et méthode

Le montage expérimental développé ainsi que le principe des expérimentations sur le craquage des vapeurs de pyrolyse sont décrits dans un premier temps. Nous détaillons ensuite la méthodologie et les analyses permettant l'établissement des bilans de matière et le calcul de la conversion des vapeurs de pyrolyse.

1.1 Montage expérimental

Nous avons développé un réacteur étagé permettant de produire des vapeurs de pyrolyse de manière répétable et indépendantes des conditions opératoires de la zone de craquage. L'installation mise au point permet de répondre aux critères suivants :

- Températures de craquage comprises entre 400 et 700°C,
- Existence d'une zone isotherme dans le réacteur de craquage,
- Temps de séjour des vapeurs variable et compris entre 1 et 4 s,
- Possibilité de travailler avec ou sans présence de char dans le réacteur de craquage,
- Système de condensation des vapeurs permettant d'analyser ces dernières.

1.1.1 Choix du dispositif expérimental

De nombreuses configurations expérimentales ont été utilisées pour l'étude du craquage des vapeurs de pyrolyse de bois (cf. chapitre 2, 2.3.1). Nous nous intéressons ici aux dispositifs à l'échelle laboratoire, permettant d'obtenir un bon contrôle des conditions opératoires (production des vapeurs, temps de séjour, températures). Deux configurations expérimentales sont envisageables :

- La pyrolyse et le craquage des vapeurs se produisent dans un même réacteur,
- La pyrolyse est réalisée dans un réacteur dédié et les vapeurs passent dans un deuxième réacteur, dit de craquage.

La première configuration présente l'avantage de la simplicité de conception et de mise en œuvre. Un tel réacteur a été utilisé par Fagbemi et al. [52] pour déterminer une cinétique de craquage homogène des vapeurs de pyrolyse. Ce type de réacteur présente cependant plusieurs inconvénients :

- La température finale de pyrolyse est dépendante de celle de craquage. Les quantités de vapeurs condensables et de gaz permanents produites lors de la décomposition du bois ne sont donc pas constantes entre les différentes expérimentations. La comparaison des résultats à différentes températures n'est donc pas possible.
- En fonctionnement dit « isotherme » (introduction rapide du réacteur dans une enceinte en température), il est possible qu'une partie des vapeurs produites transite dans la partie de craquage avant que celle-ci ne soit arrivée à la température de consigne, en raison de l'inertie thermique du réacteur.
- Le fonctionnement dynamique (montée en température contrôlée une fois que le réacteur est en place) n'est pas envisageable, car les vapeurs de pyrolyse sont principalement produites pour des températures inférieures à 500°C. Elles parcourront donc le réacteur à des températures probablement insuffisantes pour que les réactions de craquage aient lieu.

Cette configuration ne paraît donc pas adaptée à une étude rigoureuse du craquage des vapeurs de pyrolyse. Les paramètres cinétiques déterminés par Fagbemi et al. sont très éloignés du reste de la littérature sur le sujet. Nos premiers essais sur le réacteur de craquage présenté par la suite ont été réalisés dans une configuration de ce type en fonctionnement isotherme. Nous n'avons pas pu observer d'influence significative du craquage thermique, même pour des températures élevées (consigne > 600°C) : ces essais ne sont pas exposés ici.

Nous avons par conséquent choisi de travailler avec deux réacteurs séparés, afin de découpler la production des vapeurs de pyrolyse et de contrôler indépendamment les conditions opératoires régnant dans le réacteur de craquage. Cette configuration a déjà été employée pour la détermination de cinétiques de craquage homogène des vapeurs de pyrolyse [45, 51, 53] ainsi que pour l'étude du craquage des vapeurs de pyrolyse sur un lit de char [70-72].

Le réacteur mis au point pour cette étude se compose de trois parties principales (Figure 35). Chacune d'elle est décrite dans les paragraphes suivants :

- Un réacteur de pyrolyse permettant de générer des vapeurs de pyrolyse de manière répétable (cf. 1.1.2).
- Un réacteur de craquage : il s'agit d'un réacteur tubulaire en quartz dans une enceinte à température contrôlée. Il est utilisé vide (craquage homogène) ou avec un lit de char reposant sur une plaque frittée (craquage hétérogène) (cf. 1.1.3).
- Un système de condensation des vapeurs de pyrolyse et d'analyse des gaz incondensables en ligne (cf. 1.1.4).

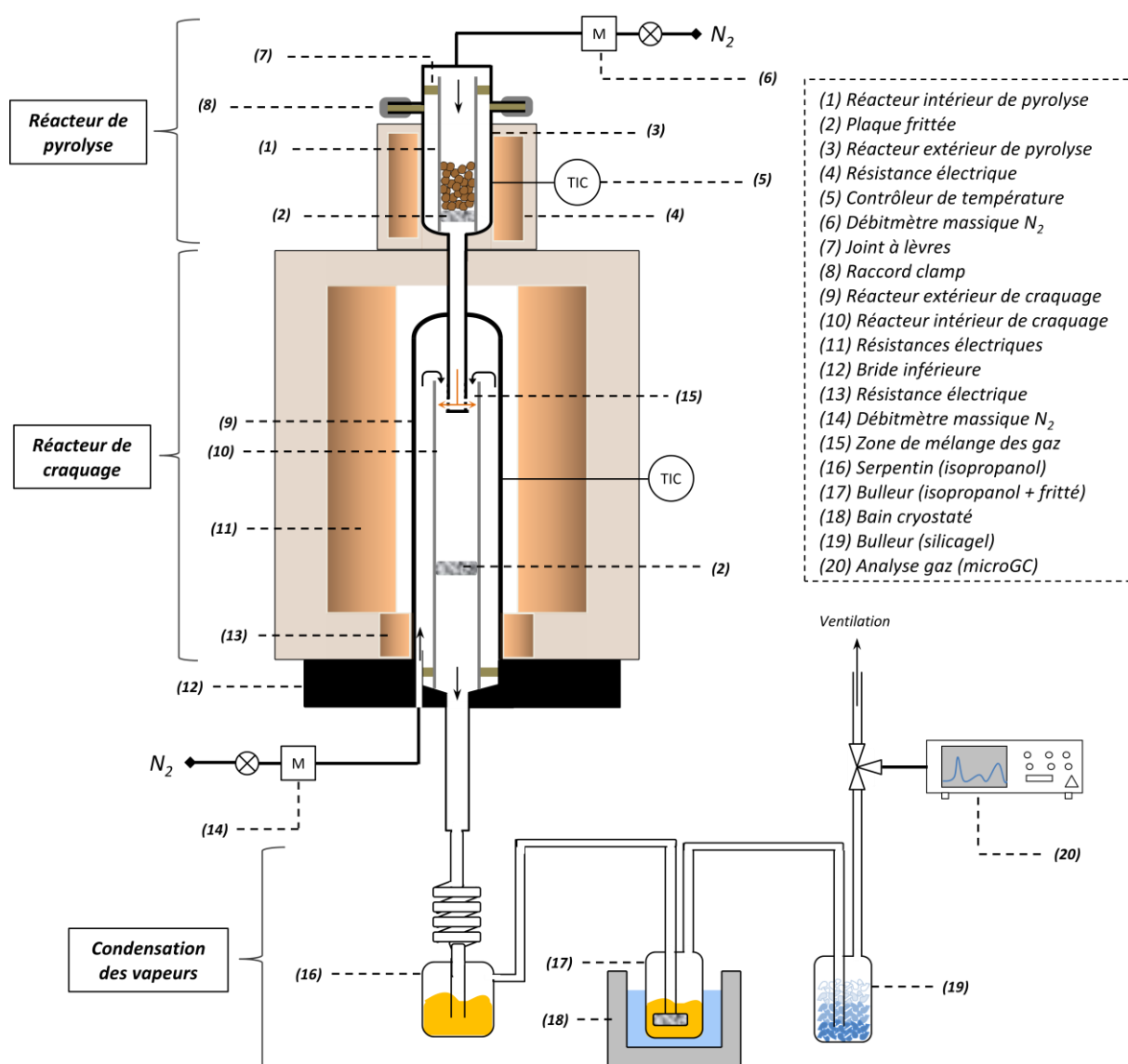


Figure 35 : Schéma du montage expérimental

1.1.2 Réacteur de production des vapeurs de pyrolyse

Le réacteur de pyrolyse mis au point pour cette étude permet de réaliser la pyrolyse de 5 à 6 g de Plaquettes Forestières (PF). Il est constitué d'un réacteur tubulaire en quartz (1) de 26 mm de diamètre interne (d.i.) et de 230 mm de haut, muni d'une plaque frittée sur le bas (2) sur laquelle reposent les PF. Ce réacteur en quartz est enchâssé dans une enceinte tubulaire en acier inoxydable de d.i. 40 mm (3), autour duquel se trouve une résistance électrique de 500 W (4). La chauffe de la résistance est contrôlée par un régulateur relié à un thermocouple fixé à la paroi du réacteur extérieur (5).



Figure 36 : Enceinte et réacteur de pyrolyse

Le réacteur intérieur est balayé par un flux d'azote, contrôlé par un débitmètre massique Brooks 5850S calibré pour un débit maximum de 500 Nml/min (6). Un joint à lèvres entre les réacteurs extérieur et intérieur (7) assure que la totalité du flux gazeux traverse le lit de PF. L'étanchéité du réacteur est assurée par un raccord de type clamp (8). Les gaz et vapeurs produits et l'azote sont dirigés vers le réacteur de craquage dans un tube en acier inoxydable de d.i. 6 mm, raccordé au réacteur de craquage par une liaison Swagelock. L'enceinte extérieure est isolée par de la laine de verre entre le raccord clamp et la liaison vers le réacteur de craquage. Ces différents éléments sont illustrés en Figure 36.

1.1.3 Réacteur de craquage des vapeurs

Le réacteur de craquage (Figure 35) a été adapté à partir du dispositif Aligator, qui a servi lors de précédentes études sur le réformage catalytique du méthane [67] ou le craquage/réformage de goudrons de gazéification [69] dans des configurations sensiblement différentes.

Il est constitué d'une enceinte tubulaire en acier inoxydable réfractaire de d.i. 40 mm (9) et d'un réacteur en quartz de 410 mm de long et de d.i. 26 mm ou 16 mm (10) situés dans un four chauffé par 4 résistances électriques (11). Le réacteur repose sur une bride amovible en acier inoxydable en bas de l'enceinte (12). Une résistance électrique située en bas de l'enceinte (13) permet de limiter le gradient de température vertical dans le réacteur et garantit une zone isotherme suffisamment longue.

Un débitmètre massique Brooks 5850S calibré pour un débit maximum de 1000 Nml/min (14) permet d'injecter de l'azote à travers la bride inférieure en acier inoxydable. L'azote ainsi injecté est préchauffé en remontant dans l'espace annulaire entre l'enceinte et le réacteur. Le flux gazeux se mélange ensuite avec l'azote et les gaz de pyrolyse provenant du réacteur de pyrolyse en haut du réacteur intérieur (15).

Dans nos conditions expérimentales, l'écoulement des gaz est laminaire dans le réacteur de craquage. Afin d'assurer un bon mélange des deux flux gazeux, l'extrémité du tube conduisant les gaz de pyrolyse est pourvu de 4 fentes verticales de 1 mm de largeur et 5 mm de hauteur⁶. Les gaz de pyrolyse sont ainsi injectés horizontalement dans le réacteur de craquage, à 1 cm de son extrémité haute. L'ensemble des gaz traverse le réacteur et est dirigé vers le système de condensation des vapeurs.

1.1.4 Condensation des vapeurs et analyse des gaz permanents

La condensation des vapeurs de pyrolyse est problématique, quel que soit le type de procédé considéré. Une part de ces vapeurs se trouve en effet sous forme d'aérosols (gouttelettes de taille < 1 μ m) particulièrement difficiles à piéger. Elles sont également constituées de molécules ayant des tensions de vapeur élevées, difficilement piégées par condensation ; le benzène en est l'exemple typique. La dilution de ces vapeurs par les gaz vecteurs rend leur condensation d'autant plus difficile à réaliser.

Le piégeage intégral des vapeurs condensables est donc difficile à réaliser et nécessite des équipements particuliers qui ne sont pas adaptés à des installations de petite taille comme la nôtre. Le système de condensation que nous avons adopté représente donc un compromis entre l'aspect pratique des expérimentations et l'efficacité du piégeage des vapeurs. Nous avons testé différentes

⁶ Le nombre de Reynolds a été estimé entre 1000 et 2000 localement dans ces fentes, en présence d'azote seul dans nos conditions opératoires. Nous considérons que la turbulence ainsi générée suffit à assurer un bon mélange des gaz venant du réacteur de pyrolyse avec l'azote injecté en bas du réacteur de craquage.

configurations au fur et à mesure des expérimentations : nous décrivons ci-dessous la version finale, ayant permis de réaliser les meilleurs bilans de matière.

Le système de condensation (Figure 35) se compose d'un condenseur (serpentin en verre) à température ambiante (16) suivi d'un flacon bulleur muni d'un fritté (17) plongé dans un bain refroidi à -20°C (18). Ces deux éléments étaient remplis avec un total de 25 ml d'isopropanol : ils sont représentés en Figure 37. Les gaz circulent ensuite dans un deuxième flacon rempli de silicagel (19) afin de piéger les traces de composés condensables avant le chromatographe en phase gazeuse (micro GC) (20). Les gaz secs sont finalement évacués vers une hotte aspirante.

Une partie des composés condensables se dépose dans la zone conique de la bride inférieure (12). Cette bride, bien qu'amovible, est trop lourde pour permettre une pesée précise de ces dépôts. En revanche, les condensats dans le tuyau reliant la bride au serpentin et dans celui entre le serpentin et le premier bulleur étaient pris en compte dans nos bilans de matière.



Figure 37 : Serpentin et bulleur utilisés dans le système de condensation

1.1.5 Mode opératoire

Ce montage expérimental a été conçu de manière à pouvoir travailler dans des conditions opératoires bien maîtrisées (température et temps de séjour des gaz). Nous avons choisi d'utiliser des PF sèches : une fois pesées, celles-ci sont introduites dans le réacteur de pyrolyse, balayé par de l'azote. On s'assure ainsi qu'elle restent sèches avant le démarrage de l'expérimentation et qu'il n'y a plus d'air dans le réacteur.

Une fois que la température de consigne est atteinte dans le réacteur de craquage, les débits d'azote dans les deux réacteurs sont ajustés afin d'obtenir le temps de séjour voulu dans le réacteur de craquage. Le système de condensation est ensuite raccordé au réacteur de craquage et la séquence d'analyse des gaz est lancée.

La mise en chauffe du réacteur de pyrolyse n'est démarrée que lorsque qu'on ne détecte plus d'oxygène dans les chromatogrammes de la microGC. Une fois la pyrolyse terminée, le balayage

d'azote est maintenu jusqu'à ce que la température dans les réacteurs passe en dessous de 200°C, afin d'éviter une éventuelle oxydation des résidus lors du démontage de l'installation.

1.2 Caractérisation des réacteurs

1.2.1 Réacteur de pyrolyse

Pour les expérimentations présentées dans cette étude, nous avons choisi une température de pyrolyse des PF relativement basse, 400°C. Ce choix a été fait pour plusieurs raisons :

- La majorité des matières volatiles condensables est émise entre 250 et 400°C durant la pyrolyse du bois,
- Nous voulons étudier le craquage sur un lit de char à partir de 400°C, ce qui limite la température de production de ces vapeurs.

La Figure 38 illustre l'évolution en fonction du temps des températures à la paroi de l'enceinte et dans le lit de PF pour une température de consigne de 400°C avec un balayage d'azote de 500 Nml/min. La température du lit a été mesurée à 2 cm au dessus de la plaque frittée (cf. Figure 35). Elle atteint une température maximale de 430°C en 10 minutes et redescend lentement vers la température de consigne. Le dépassement de la température de consigne est lié à une régulation trop peu précise de la chauffe, en raison de l'inertie thermique du réacteur extérieur. L'évolution des températures au cours du temps dans le réacteur de pyrolyse présente une très bonne répétabilité.

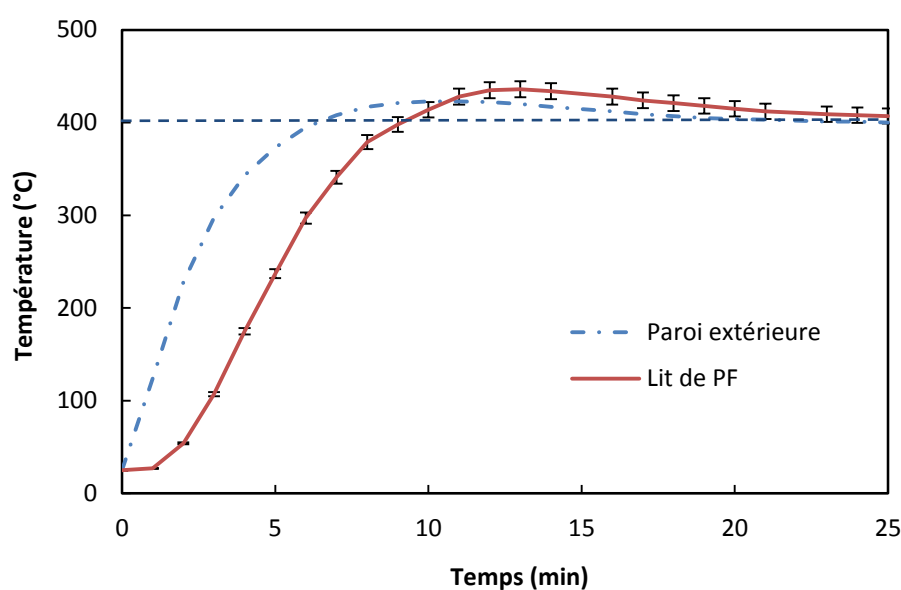


Figure 38 : Montée en température des PF dans le réacteur de pyrolyse (mise en chauffe à $t=0$)

Nous considérons que la pyrolyse est terminée lorsque les concentrations en gaz détectés par la micro GC sont inférieures aux limites de quantification (LQ). Dans ces conditions opératoires, la pyrolyse des PF est achevée dans un temps inférieur à 30 minutes après la mise en chauffe du réacteur.

1.2.2 Réacteur de craquage

Le réacteur mis au point pour cette étude devait répondre à plusieurs critères. En premier lieu, il doit garantir la présence d'une zone isotherme significative. Il doit également permettre de faire varier le temps de séjour des gaz sur une large plage de valeurs et d'ajouter un lit de char tout en maintenant les autres paramètres opératoires identiques.

Profils de températures dans le réacteur

Les profils de température obtenus dans le réacteur de craquage sont présentés en Figure 39. Dans la gamme de températures étudiée, 400 à 700°C, la température à l'intérieur du réacteur en quartz est égale à celle de consigne du four, mesurée près de la paroi de l'enceinte extérieure. Nous considérons donc qu'il n'y a pas de gradient de température radial dans la zone isotherme du réacteur de craquage.

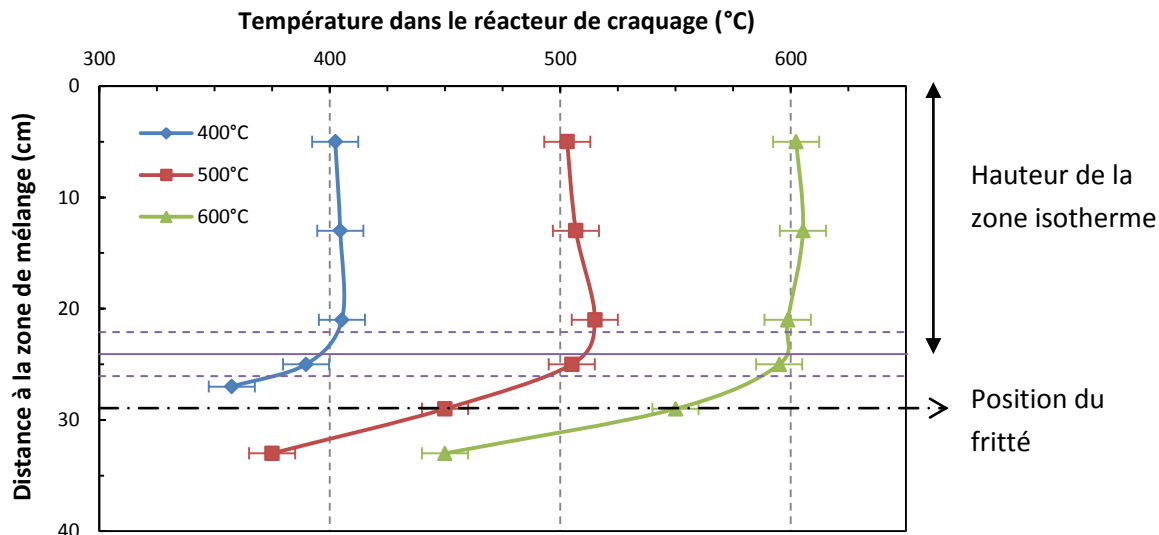


Figure 39 : Profils de températures axiaux dans le réacteur pour différentes températures de consigne

Ce montage expérimental nous permet donc de créer une zone isotherme cylindrique de 26 mm de diamètre (d) et de 24 ± 2 cm de longueur (l) à partir de la zone de mélange des gaz provenant du réacteur de pyrolyse. Cette zone isotherme est considérée comme le volume réactionnel du réacteur de craquage V_{craq} . En phase homogène, on a : $V_{craq} = \frac{l \times r^2 \times \pi}{4} = 127 \pm 10 \text{ ml}$

Dans les expérimentations en craquage hétérogène, nous considérons le volume de craquage comme étant le volume interparticulaire du lit de char (cf. 4.2).

Temps de séjour des gaz dans le réacteur de craquage

Le temps de passage des gaz dans le réacteur de craquage τ est défini selon :

$$\tau = \frac{Q_{gaz}}{V_{craq}} \quad \text{Équation 7}$$

Où Q_{gaz} est le débit total de gaz dans ce réacteur.

Dans le cas d'un réacteur tubulaire, le temps de séjour des gaz t_s est égal au temps de passage si le réacteur est idéal, c'est-à-dire s'il se comporte comme un réacteur piston pur. C'est le cas lorsque l'écoulement des fluides est turbulent ou lorsqu'il se produit en milieu poreux [91]. Ainsi, lors des expérimentations en craquage hétérogène, nous considérons que l'écoulement est de type piston dans le lit poreux de char.

Pour les expérimentations en phase gazeuse, il nous faut d'abord caractériser le régime d'écoulement des gaz grâce au nombre de Reynolds Re :

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu}$$

Dans nos conditions opératoires et en considérant l'azote seul, on obtient un $Re < 100$: nous sommes très éloignés d'un écoulement turbulent, caractérisé par un $Re > 2300$ pour un réacteur tubulaire. L'écoulement des gaz dans le réacteur de craquage est donc laminaire. Nous avons cependant pu vérifier, en calculant le critère de Péclet⁷ Pe , que le réacteur de craquage pourrait être assimilé à un réacteur piston dans nos conditions opératoires (cf. Annexe A).

Par la suite, nous considérons donc le temps de séjour égal au temps de passage des gaz. Le débit total de gaz Q_{gaz} en entrée du réacteur de craquage, prenant en compte le débit volumique des gaz de pyrolyse, est calculé plus loin (cf. 2.3).

Différentes configurations du réacteur de craquage

Trois réacteurs de craquage ont été employés durant nos expérimentations (Figure 40, de gauche à droite) :

- un réacteur de d.i. 26 mm,
- un réacteur de d.i. 16 mm,
- un réacteur de d.i. 26 mm muni d'une plaque frittée sur laquelle repose un lit de char.

L'utilisation du réacteur de diamètre inférieur nous a permis de travailler à des temps de séjour relativement faibles, de l'ordre de la seconde. Cela n'était pas possible avec le premier réacteur, car

⁷ Le critère de Péclet caractérise la diffusion axiale d'un gaz dans un écoulement tubulaire. Pour des valeurs suffisamment grandes ($Pe > 100$), la diffusion axiale est négligeable et le réacteur est assimilable à un réacteur piston.

le débit d'azote nécessaire était trop élevé, ce qui pose problème au niveau de la condensation des vapeurs et de la quantification des gaz permanents.



Figure 40 : Les trois réacteurs de craquage utilisés

1.3 Définition des rendements en produits de pyrolyse

Char

Une masse connue de PF sèches⁸, m_{PF} , est introduite dans le réacteur de pyrolyse froid avant chaque expérimentation. La quantité de char résiduel dans le réacteur de pyrolyse m_{char} est déterminée par pesée en fin de pyrolyse, une fois que le réacteur est refroidi. Le rendement en char est calculé selon :

$$\eta_{char} = m_{char} / m_{PF}$$

Les dépôts de coke sur la paroi interne du réacteur de craquage ne sont pas pris en compte car ils sont négligeables dans nos conditions opératoires (< 2 mg).

Vapeurs condensables

La quantité de vapeurs condensables en sortie est déterminée par double-pesée de chaque élément du système de condensation. Le tube entre la bride et le serpentin, le serpentin avec isopropanol, le tube entre le serpentin et le premier bulleur, le bulleur avec isopropanol ainsi que le bulleur avec silicagel sont donc pesés avant et après chaque expérimentation.

⁸ Les PF étaient séchées dans une étuve à 105°C pendant une nuit puis stockées dans un dessiccateur pour une série d'expérimentations.

Une faible quantité de vapeurs est déposée dans la partie conique de la bride en sortie du réacteur de craquage : cette quantité n'a pas pu être déterminée lors de nos expérimentations, en raison de la trop grande masse de la bride. Une partie des produits de pyrolyse est également déposée sur l'intérieur de la partie basse du réacteur de craquage. Afin de déterminer la masse d'huiles s'y trouvant, le réacteur est pesé tel quel en fin d'expérimentation, puis après nettoyage à l'acétone et séchage. La différence mesurée, généralement très faible, est ajoutée au total de la masse de condensables.

La somme de toutes les masses ainsi déterminées, m_{cond}^{tot} , sert à déterminer le rendement en vapeurs condensables lors de chaque expérimentation. En revanche, seul le contenu du serpentin et du premier bulleur, appelés condensats par la suite, sont récupérés et analysés. La masse de vapeurs condensables dans ces condensats est notée m_{cond}^{ech} .

Lors de nos expérimentations, m_{cond}^{ech} représentait environ 80 % de m_{cond}^{tot} .

Le rendement en vapeurs condensables est déterminé selon :

$$\eta_{cond} = m_{cond}^{tot} / m_{PF}$$

Gaz permanents

La composition des gaz permanents est mesurée en ligne lors de chaque expérimentation au moyen de la microGC. Cet analyseur permet d'échantillonner le flux de gaz secs après le système de condensation toutes les 90 secondes environ (cf. méthode en Annexe B). Les concentrations de N_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 sont ainsi déterminées au cours de chaque expérimentation.

Comme la pyrolyse est réalisée en régime transitoire, le débit de gaz produits varie pendant la durée des expérimentations. A chaque analyse de la microGC, la concentration molaire de chaque gaz $[i](t)$ en sortie du réacteur est connue. Le débit d'azote étant constant, on l'utilise comme traceur pour déterminer le débit molaire $Q_i(t)$ de chaque gaz analysé selon :

$$Q_i(t) = Q_{N_2} \frac{[i](t)}{[N_2](t)} \quad \text{Équation 8}$$

Comme nous n'avons accès aux valeurs des concentrations qu'à des instants donnés, nous supposons que $[i]$ varie linéairement entre deux analyses. La masse de chaque gaz i produite lors d'une expérimentation, m_i , est alors calculée en intégrant les valeurs instantanées de débits obtenues par l'équation 8 selon la méthode des trapèzes :

$$m_i = M_i \sum_{t_1}^{t_f} \left\{ Q_i(t_n)(t_n - t_{n-1}) - \frac{[Q_i(t_n) - Q_i(t_{n-1})](t_n - t_{n-1})}{2} \right\} \quad \text{Équation 9}$$

Où M_i est la masse molaire du gaz i et t_f est la durée d'une expérimentation.

Le rendement global en gaz permanents est finalement obtenu selon :

$$\eta_{gaz} = \sum m_i / m_{PF}$$

Composition des vapeurs condensables

Les condensats dans l'isopropanol sont analysés par GC-MS et une partie des composés organiques est quantifiée (cf. Annexe B). On obtient ainsi la concentration massique de chacun de ces composés organiques dans les condensats.

La teneur massique de chaque composé $\%_i^{rel}$ dans les vapeurs condensables quantifiées est ensuite obtenue selon :

$$\%_i^{rel} = \frac{\%_i^{cond}}{\sum \%_i^{cond}}$$

Où $\%_i^{cond}$ est la concentration de ce composé dans les condensats analysés.

Incertitudes des mesures

Les incertitudes sur les rendements ne sont pas détaillées dans nos travaux : elles sont largement inférieures aux écarts observés sur les répétabilités lors des expérimentations présentées par la suite. Ces écarts sont de l'ordre de ± 1 % sur le rendement en char, alors que l'incertitude de mesure est inférieure à 0,1 %. Pour les gaz, nous avons également toléré des erreurs de ± 1 % sur le rendement alors que l'incertitude liée à l'intégration des mesures par microGC est inférieure à 0,5 %.

Les erreurs expérimentales étaient plus élevées en ce qui concerne les condensables, mais n'ont pas d'incidence sur le calcul de la conversion comme nous le verrons plus loin.

2 Caractérisation des produits en sortie du réacteur de pyrolyse

Plusieurs essais ont visé à caractériser les produits en sortie du réacteur de pyrolyse. Par la suite, nous les appellerons produits de pyrolyse primaire (bien que ce ne soit pas à proprement parler des produits primaires, en raison des réactions secondaires qu'ils subissent à l'intérieur des particules et dans le réacteur de pyrolyse lui-même). L'analyse de la composition des gaz et vapeurs en sortie du réacteur de pyrolyse nous permet de déterminer le débit moyen des produits de pyrolyse en entrée du réacteur de craquage durant une expérimentation, afin de calculer le temps de séjour des produits de pyrolyse dans le réacteur de craquage.

Les résultats présentés dans les paragraphes suivants ont été obtenus en court-circuitant le réacteur de craquage (le système de condensation était directement relié à la sortie du réacteur de pyrolyse).

2.1 Rendements massiques

2.1.1 Plaquettes forestières utilisées

Les analyses immédiate et ultime des PF utilisées dans nos expérimentations sont détaillées dans le Tableau 7. Il s'agit des mêmes PF de pin maritime que celles utilisées dans nos études sur le pilote (chapitres suivants), mais tamisées entre 4 et 8 mm.

Tableau 7 : Caractéristiques des PF utilisées

Analyse immédiate⁹ (% massique b.s.)	
<i>Taux de cendres</i>	0,4 %
<i>Taux de MVR¹⁰</i>	83,3 %
<i>Taux de carbone fixe</i>	16,3 %
Analyse ultime¹¹ (% massique b.s.)	
<i>C</i>	53,0 %
<i>H</i>	5,8 %
<i>N</i>	0,1 %
<i>O</i>	40,7 %

2.1.2 Produits de pyrolyse

La pyrolyse des PF est réalisée sous balayage de 500 Nml/min d'azote, avec une température de consigne de 400°C. La montée en température du lit de PF est illustrée en Figure 38 (cf. 1.2.1). Le Tableau 8 présente les rendements en char, condensables et gaz permanents pour trois essais de répétabilité, calculés selon la méthode décrite en 1.3. Les valeurs moyennes des rendements sont également données.

Le rendement en char ne varie quasiment pas, ce qui montre la bonne répétabilité de la montée en température dans le réacteur de pyrolyse. Le rendement en gaz montre également une bonne répétabilité. Le rendement global en vapeurs condensables est moins régulier. Les bilans de matière bouclent toutefois de manière satisfaisante, entre 90 et 95 %. Nous considérons par la suite que les pertes sont dues à un piégeage incomplet des vapeurs condensables. Nous calculons donc le rendement théorique en vapeurs condensables (eau de pyrolyse comprise) par différence :

$$\eta_{cond,pyr}^{théo} = 63,4 \% \pm 0,6 \%$$

⁹ Analyses réalisées selon la norme NF EN 1860-2.

¹⁰ Taux de Matières Volatiles Résiduelles

¹¹ Analyseur : Vario Macro Cube Element.

Tableau 8: Répartition des produits en sortie du réacteur de pyrolyse

	Char	Gaz	Vapeurs condensables	Bilan
Essai 1	27,0 %	9,7 %	53,8 %	90,6 %
Essai 2	26,6 %	10,2 %	57,8 %	94,5 %
Essai 3	27,2 %	9,4 %	56,1 %	92,7 %
Moyenne	26,9 ± 0,3 %	9,8 ± 0,3 %	55,9 ± 1,6 %	92,5 ± 2,2 %

Par la suite, nous considérons que cette répartition de produits est celle à l'entrée du réacteur de craquage pour toutes les expérimentations de craquage des vapeurs. Les rendements de chaque produit i après pyrolyse seront notés $\eta_{i,pyr}$. Les rendements des produits obtenus après pyrolyse et craquage seront notés $\eta_{i,craq}$.

Composition des gaz permanents

Les productions respectives des gaz permanents pour ces mêmes essais et leurs valeurs moyennes sont présentées dans le Tableau 9, exprimées en Nml par g de PF. Dans nos conditions opératoires de pyrolyse, les gaz permanents sont majoritairement constitués de CO_2 (51,6 %) et CO (40,3 %) et d'une plus faible proportion de CH_4 (7,6 %). Les productions de C_2H_4 et C_2H_6 représentaient moins de 0,5 % du volume des gaz produits. Nous n'avons pas détecté de H_2 durant ces essais.

Tableau 9 : Production de gaz permanents dans le réacteur de pyrolyse (en Nml/g de PF)

	CO_2	CO	CH_4
Essai 1	31,7	24,8	4,8
Essai 2	34,3	24,8	4,0
Essai 3	29,8	25,0	5,1
Moyenne	32,0 ± 1,8	24,9 ± 0,1	4,7 ± 0,5

2.2 Estimation du débit volumique moyen des matières volatiles de pyrolyse

Le calcul du temps de séjour des gaz dans le réacteur de craquage nécessite de connaître le débit volumique des matières volatiles (vapeurs condensables et gaz permanents) produites par le réacteur de pyrolyse. Ce dernier étant opéré en batch, le débit n'est pas constant dans le temps. Nous allons donc dans les paragraphes suivants estimer dans un premier temps le débit volumique des gaz permanents puis celui des vapeurs condensables. Nous en déduirons Q_{pyro} le débit volumique moyen des matières volatiles selon :

$$Q_{pyro} = Q_{pyro}^{gaz} + Q_{pyro}^{cond} \quad \text{Équation 10}$$

Débit moyen de gaz permanents

Nous calculons les débits de gaz permanents en sortie du réacteur de pyrolyse en fonction du temps grâce à la microGC (analyse semi-continue). On constate que la majeure partie des gaz ($X_{\text{gaz}} = 90\%$) sont produits sur une durée $\tau = 7$ min (Figure 41, entre les lignes verticales). Pour le calcul du débit moyen de gaz, nous faisons donc l'hypothèse que la production des gaz de pyrolyse est constante sur cet intervalle.

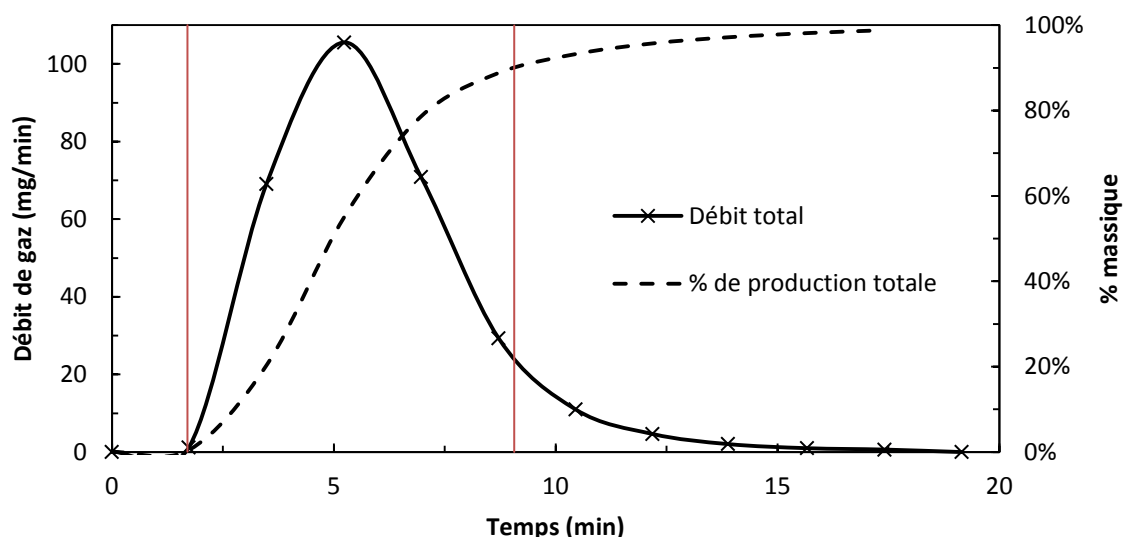


Figure 41 : Débit et cumul de production des gaz permanents en sortie du réacteur de pyrolyse

Le débit moyen des gaz permanents est calculé grâce aux données du Tableau 9 selon :

$$Q_{\text{pyro}}^{\text{gaz}} = \frac{X_{\text{gaz}} V_m}{\tau} \left(\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{m_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} + \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} \right) \quad \text{Équation 11}$$

Pour une quantité de PF de 5,5 g, nous obtenons un débit moyen de gaz permanents de 43 Nml/min.

Débit moyen de vapeurs condensables

Le débit massique des vapeurs condensables est directement calculable grâce au Tableau 8. Cependant, il nous faut connaître la masse molaire moyenne des vapeurs pour en déduire le débit volumique correspondant. Cette donnée est peu documentée dans la littérature, car elle est difficile à déterminer pour un mélange aussi complexe de composés organiques.

La technique de *Gel-Permeation Chromatography* (GPC) permet de connaître les distributions de masse molaire de composés en mélanges. Elle est notamment utilisée pour la caractérisation des polymères. En ce qui concerne les huiles de pyrolyse, des valeurs comprises entre 300 et 1000 g/mol sont rapportées [92]. Boroson obtient des valeurs dans la même gamme, autour de 500 g/mol [45]. Cependant, cette technique ne semble pas être adaptée aux huiles de pyrolyse et résulte en une surestimation des valeurs de masse molaire moyenne. Morf a en effet mis en évidence des interactions entre certains composés des huiles de pyrolyse et les solvants utilisés en GPC [93]. Des composés comme les acides carboxyliques ou les aldéhydes légers ont des temps de rétention bien plus élevés que d'autres composés de masse molaire plus importante comme les aromatiques.

Hoekstra et al. ont également montré que cette technique n'était pas adaptée à la détermination de masses molaires moyennes pour des huiles de pyrolyse [94].

L'analyse des huiles de pyrolyse par GC-MS ne permet pas non plus de déterminer la masse molaire des huiles de manière précise : les composés quantifiés par cette technique ne représentent que la fraction la plus volatile des huiles. Les composés les plus lourds ne sont donc pas analysés. Or, les composés phénoliques issus de la dégradation de la lignine peuvent se trouver sous formes d'oligomères dans les huiles (fraction dénommée lignine pyrolytique) et présenter des masses molaires très élevées, jusqu'à 2000 g/mol [95].

Lors de nos expérimentations, les huiles de pyrolyse analysées par GC-MS avaient une masse molaire moyenne d'environ 75 g/mol, correspondant à environ 60 % en masse des composés organiques dans les huiles. Ce résultat n'est donc pas mieux adapté à notre calcul, car il est probablement sous-estimé. Pour notre estimation du débit volumique des vapeurs, nous utilisons donc une valeur moyenne $M_{cond}^{moy} = 150 \text{ g/mol}$ pour l'ensemble des vapeurs condensables.

Le débit volumique moyen des vapeurs de pyrolyse durant les 7 min de pyrolyse est calculé de manière similaire à l'équation 11 : nous obtenons un débit de vapeurs condensables de 67 Nml/min.

Débit total dans le réacteur de craquage

Nous obtenons dans nos conditions opératoires un débit moyen total de matières volatiles $Q_{pyro} = 109 \text{ Nl/min}$ pour 5,5 g de PF dans le réacteur de pyrolyse. A ce débit s'ajoutent les deux débits d'azote provenant du réacteur de pyrolyse Q'_{N_2} et du bas du réacteur de craquage Q''_{N_2} :

- Q'_{N_2} est constant et fixé à 500 Nml/min.
- Q''_{N_2} varie entre 100 et 600 Nml/min. Cette plage permet d'étudier différents temps de séjour. La valeur de Q''_{N_2} est également ajustée afin d'obtenir des temps de séjour comparables à différentes températures.

Les temps de séjour des gaz dans le réacteur de craquage sont calculés grâce à l'équation 7 à partir du débit total Q_{gaz} :

$$Q_{gaz} = Q'_{N_2} + Q''_{N_2} + Q_{pyro} \quad \text{Équation 12}$$

Q_{pyro} représente donc entre 10 et 15 % du débit total dans le réacteur de craquage. Nous avons vérifié que l'hypothèse sur la masse molaire moyenne des vapeurs condensables n'influence pas Q_{gaz} de manière significative : en faisant varier la valeur de M_{cond}^{moy} entre 75 et 450 g/mol, l'erreur sur le calcul de Q_{gaz} reste inférieure à 10 % dans le cas le plus défavorable ($Q''_{N_2} = 100 \text{ Nml/min}$).

3 Craquage des vapeurs de pyrolyse en phase homogène

Nous avons dans un premier temps mené une série d'expérimentations en configuration de craquage homogène, pour des températures comprises entre 400 et 700°C et des temps de séjour de 1 à 4 s. Les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants, d'abord en termes de bilans de matière et

de conversion des vapeurs. Les compositions détaillées des produits gazeux et condensables sont présentées dans un second temps.

3.1 Définition du taux de conversion des vapeurs de pyrolyse

Nous considérons en première approche le schéma réactionnel global suivant pour représenter le craquage des vapeurs de pyrolyse :



La conversion des vapeurs condensables selon l'équation 13, X_{craq} , est définie selon :

$$X_{craq} = 1 - \frac{m_{cond,craq}}{m_{cond,pyr}} \quad \text{Équation 14}$$

Les réactions de cokéfaction dans le réacteur de craquage étant négligeables dans nos conditions opératoires, nous pouvons écrire :

$$m_{cond,pyr} + m_{gaz,pyr} = m_{cond,craq} + m_{gaz,craq} \quad \text{Équation 15}$$

En combinant les équations 14 et 15, et en ramenant les masses de produit à la masse initiale de PF, on peut calculer la conversion selon :

$$X_{craq} = \frac{\eta_{gaz,craq} - \eta_{gaz,pyr}}{\eta_{cond,pyr}^{théo}} \quad \text{Équation 16}$$

Cette manière de calculer nous permet de nous affranchir de la masse de condensables obtenue dans le système de condensation, dont la quantification n'est pas jugée suffisamment précise ni répétable. Nous utiliserons la valeur $\eta_{cond,pyr}^{théo}$ déterminée précédemment pour le calcul du taux de conversion.

3.2 Temps de séjour des gaz

Nous avons étudié le craquage des vapeurs en phase homogène pour des températures de 400, 500, 600 et 700°C. Nous avons utilisé deux réacteurs de craquage (Figure 40) : le premier a un d.i. de 26 mm, le deuxième présente un rétrécissement se situant au niveau de l'arrivée des gaz de pyrolyse et a un d.i. de 16 mm sur la longueur isotherme de craquage.

Les plages de temps de séjour possibles (en faisant varier Q_{N_2}'' entre 100 et 600 Nml/min) sont rassemblées dans le Tableau 10 pour les températures étudiées.

Tableau 10 : Plages de temps de séjour des gaz en craquage homogène

Température de craquage	400°C	500°C	600°C	700°C
$\varnothing = 26 \text{ mm}$	2,6 – 4,4 s	2,2 – 3,8 s	2,0 – 3,4 s	1,8 – 3,0 s
$\varnothing = 16 \text{ mm}$	1,0 – 1,7 s	0,8 – 1,4 s	0,7 – 1,3 s	0,7 – 1,1 s

3.3 Bilans de matière et conversion des vapeurs

3.3.1 Influence de la température de craquage

Nous avons comparé les bilans de matières obtenus pour différentes températures de craquage pour des temps de séjour d'environ 2 s à ceux obtenus en pyrolyse seule (Figure 42). Les résultats présentés sont la moyenne de deux essais répétables à ± 1 % sur η_{gaz} . Les bilans de matière bouclent entre 88 et 93 %.

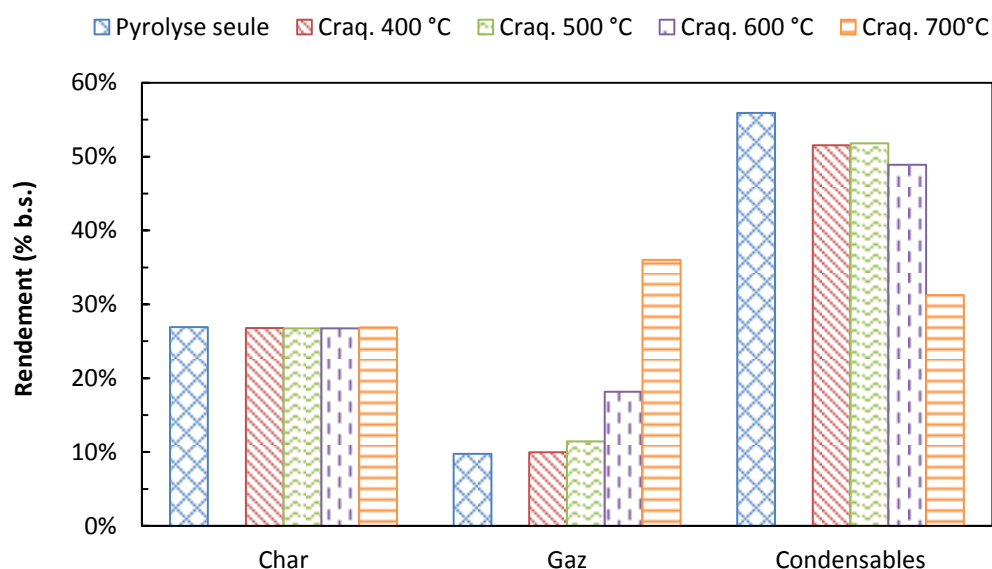


Figure 42 : Rendements en fonction de la température de craquage ($t_s = 2$ s)

Pour une température de craquage de 400°C, on n'observe pas d'augmentation de la production de gaz permanents par rapport à la pyrolyse primaire. A 500°C, le rendement en gaz passe de 9,8 à 11,4 %. Ce n'est qu'à partir de 600°C que le rendement gaz augmente significativement (18,2 %) ; à 700°C la production des gaz a plus que triplé (36,0 %).

Le rendement en condensables diminue logiquement avec la température de craquage, bien que les valeurs mesurées ne soient pas très fiables.

Le taux de conversion des vapeurs est quasiment nul à 400°C et négligeable à 500°C. La conversion des vapeurs est de 13 % à 600°C et 41 % à 700°C dans ces conditions opératoires. Ces résultats présentés en Figure 48 seront comparés à ceux obtenus en présence d'un lit de char.

3.3.2 Influence du temps de séjour

Nous avons fait varier le temps de séjour des gaz dans le réacteur de craquage en modifiant le débit d'azote secondaire, Q''_{N_2} (Figure 43). Le taux de conversion augmente logiquement avec le temps de séjour des vapeurs pour toutes les températures étudiées. Pour des températures de 600 et 700 °C, environ 80 % de la conversion maximale est atteinte durant la première seconde.

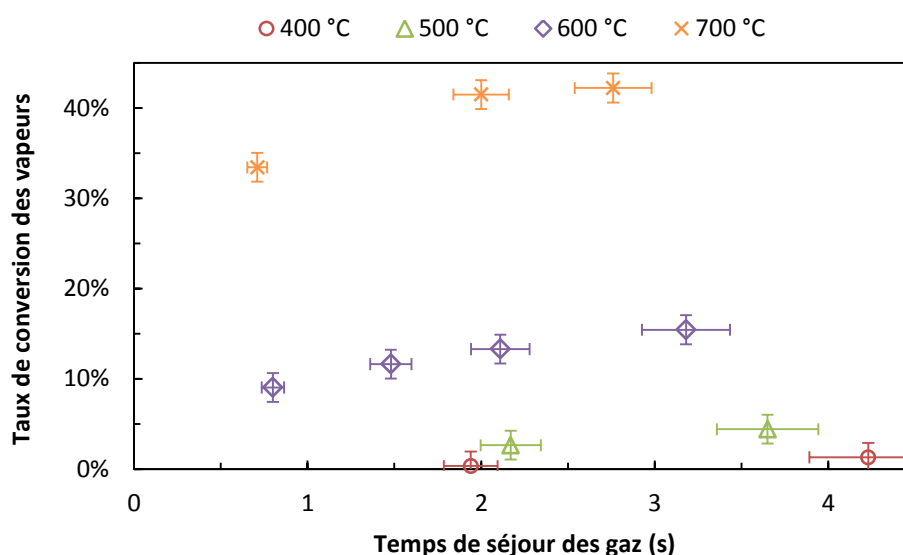


Figure 43 : Taux de conversion des vapeurs de pyrolyse à différentes températures en fonction du temps de séjour (craquage homogène)

L'incertitude sur le temps de séjour a été déterminée d'après celle sur le volume de la zone isotherme (cf. 1.2.2). L'incertitude sur le taux de conversion des vapeurs est liée à l'erreur expérimentale sur la détermination de η_{gaz} ($\pm 1\%$) et estimée à $\pm 1,6\%$.

On peut constater qu'environ 80 % de la conversion maximale observée à chaque température est atteinte durant la première seconde du temps de séjour des gaz. Par la suite, nous nous intéresserons seulement aux résultats obtenus pour des temps de séjour des gaz de 2 s.

3.4 Caractérisation des produits du craquage homogène

3.4.1 Gaz permanents

Nous avons calculé la production de chaque gaz permanent quantifié par microGC pour les différentes températures de craquage étudiées. Nous avons déduit la production de gaz due

uniquement aux réactions de craquage homogène des vapeurs et l'avons comparée à celle due à la pyrolyse seule (Figure 44).

Les résultats pour le craquage à 400°C ne sont pas présentés car nous n'avons observé aucun impact à cette température. De même, les productions de C_2H_6 étaient négligeables à toutes les températures testées et ne sont pas présentées ici.

Pour une température de 500°C, seule une faible quantité de CO est produite par craquage. Cette production de CO augmente ensuite de manière importante avec la température de craquage. CH_4 et C_2H_4 sont également des produits significatifs des réactions de craquage pour des températures supérieures à 600°C ; H_2 est également produit dans une moindre mesure à partir de 700°C. Pour tous ces gaz, dès 600°C, la production par craquage excède celle due aux réactions de pyrolyse primaire. En revanche, la production de CO_2 reste faible, alors que c'est le gaz majoritairement produit durant la pyrolyse primaire.

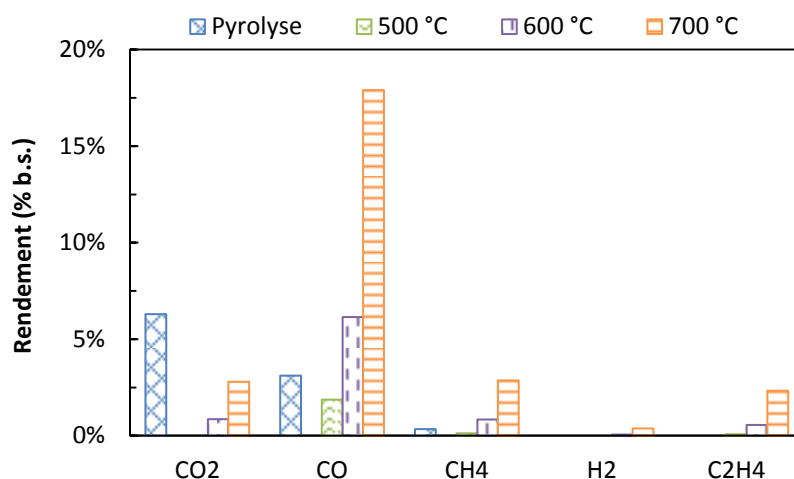


Figure 44 : Productions de gaz permanents dues uniquement au craquage homogène à différentes températures ($t_s = 2$ s, comparaison avec pyrolyse seule)

Ces résultats sont comparables à ceux déjà décrits dans la littérature, notamment ceux de Sun et al. [71] et Gilbert et al. [53], dans des montages expérimentaux proches du notre, ou ceux de Baumlin et al. [53] mais pour des temps de séjour plus faibles (environ 0,3 s). Les mêmes productions sélectives de CO, CH_4 et H_2 ont été observées dès 500°C dans des proportions similaires. Ces mêmes gaz ont été également décrits comme étant caractéristiques du craquage thermique des vapeurs de pyrolyse par Morf et al. [51], mais pour des températures plus élevées (700-900°C).

3.4.2 Vapeurs condensables

Nous avons analysé par GC-MS les condensats récupérés dans l'isopropanol du condenseur à température ambiante et de celui refroidi à -20°C. Comme évoqué précédemment, les vapeurs condensées dans ces deux éléments représentent la plupart du temps environ 80 % de la masse totale de condensats, déterminée par pesée des éléments du système de condensation. Cependant,

lors de certaines expériences, cette proportion était nettement inférieure, probablement en raison de l'entraînement d'une partie de l'isopropanol par les gaz vecteurs. Pour cette raison, il est difficile de comparer les productions nettes des composés quantifiés entre les différentes expérimentations. Nous avons choisi de considérer les teneurs massiques de ces condensables, afin de s'affranchir des erreurs expérimentales sur les pesées des condensables et de l'efficacité variable du système de condensation.

L'analyse par GC-MS nous permet de quantifier jusqu'à 64 composés présents dans les huiles de pyrolyse, les plus lourds étant des HAP de masse molaire 252 g/mol. Cependant, dans nos conditions expérimentales, la grande majorité des composés étaient de type primaire, c'est-à-dire des composés légers, oxygénés, issus de la dégradation des constituants CHL du bois. Nous avons donc représenté séparément d'une part les composés majoritaires (teneurs supérieures à 2 % à 500°C) et d'autre part les composés minoritaires, regroupés par familles chimiques. La liste des composés regroupés dans les familles « furanes », « guaiacols », « phénols », « aromatiques » et « HAP » est donnée en Annexe B.

Composés primaires majoritaires

Les teneurs massiques des composés majoritaires dans les condensats sont présentés en Figure 45. Sur la gamme de températures étudiée, les principaux constituants des vapeurs condensables sont le Glycolaldéhyde (GA, ou hydroxyacétaldéhyde), l'HydroxyPropanone (HP) et l'Acide Acétique (AA). Entre 400 et 600°C, GA représente environ 40 % des composés quantifiés ; HP et AA environ 15 % chacun.

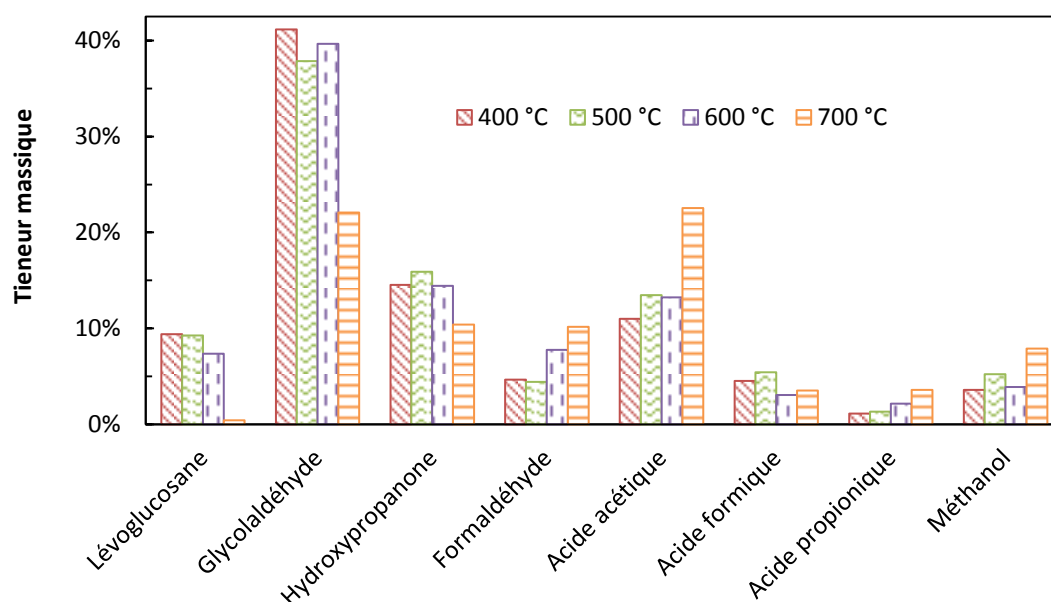


Figure 45 : Teneurs massiques des composés organiques majoritaires pour différentes températures de craquage ($t_s = 2$ s)

Les autres principaux composés primaires présents dans les condensats sont le lévoglucosane, le formaldéhyde, le méthanol et l'acide formique et l'acide propionique. Au total, ces 7 composés constituent plus de 80 % en masse des composés quantifiés.

Pour une température de craquage de 700°C, la composition change nettement, avec une forte diminution de la concentration en LG et GA. En revanche, les concentrations en formaldéhyde et AA augmentent avec la température, ce qui indique que ces composés sont peu sensibles au craquage thermique ; ceci avait déjà été observé par Morf pour l'AA (insensible au craquage thermique jusqu'à environ 800°C) [51].

Composés primaires minoritaires et composés secondaires/tertiaires

En ce qui concerne les composés minoritaires, les plus importants sont les guaiacols. Cette famille de composés aromatiques est issue de la décomposition de la lignine. Il en existe un grand nombre, en raison de la complexité de la structure de la lignine, susceptible de se décomposer en de très nombreux composés. Les guaiacols, ainsi que les catéchols (non quantifiés lors de nos analyses) comportent souvent des fonctions methoxy- et/ou méthyl- : ces fonctions sont aisément craquées thermiquement, comme en témoigne la diminution de la concentration en guaiacols couplée à l'augmentation de celle en phénols et aromatiques.

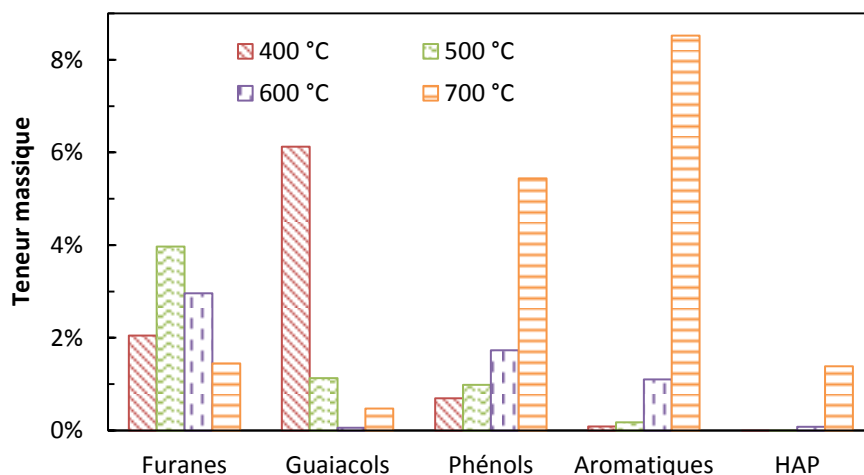


Figure 46 : Teneurs massiques des composés organiques minoritaires (regroupés par familles chimiques) dans les condensats pour différentes températures de craquage ($t_c = 2$ s)

Les furanes, et notamment le furfural sont en partie issus de la décomposition des sucres produits de la pyrolyse primaire [38], ce qui explique que leur concentration augmente momentanément avec la température de craquage (maximum autour de 500°C).

Les composés secondaires (phénols et aromatiques), précurseurs des HAP (que l'on retrouve dans les « goudrons » de gazéification), représentent moins de 3 % des composés dans nos condensats jusqu'à 600°C. En revanche pour une température de craquage de 700°C, leur concentration augmente à quasiment 15 % en raison de l'intensité du craquage thermique.

A noter que dans nos conditions opératoires, la concentration en HAP est négligeable jusqu'à 600°C. Elle est d'environ 1 % pour une température de craquage de 700°C.

4 Craquage des vapeurs de pyrolyse sur lit de char

La deuxième partie de notre étude est consacrée à l'étude de l'influence d'un lit de char sur le craquage des vapeurs de pyrolyse. Nous avons travaillé avec du char produit à partir des mêmes PF que celles utilisées dans le réacteur de pyrolyse. Nous avons étudié des températures de craquage de 400 à 600°C.

4.1 Préparation du char et conditions opératoires

Le char utilisé pour former le lit de particules dans le réacteur de craquage a été produit dans le réacteur à lit fixe continu du CIRAD décrit dans les chapitres suivants. Ses caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 11. Il a été produit à une température moyenne de pyrolyse de 670°C pour un temps de séjour d'environ une heure, et a ensuite été tamisé entre 1,6 et 4 mm :

- d'une part pour enlever les particules les plus fines et ainsi limiter les pertes de charge à travers le lit de char,
- d'autre part afin d'avoir une granulométrie suffisamment faible, permettant un bon remplissage du réacteur de craquage et évitant de créer des passages préférentiels pour les gaz.

La densité apparente du lit de char était d'environ 130 g/l. Lors de chaque expérimentation, un nouveau lit était constitué avec 15 à 17 g de char.

Tableau 11: Caractéristiques du char employé pour le craquage hétérogène

Analyse immédiate¹² (% massique b.s.)	
<i>Taux de cendres</i>	1,8 %
<i>Taux de MVR</i>	3,4 %
<i>Taux de carbone fixe</i>	94,8 %
Analyse ultime (% massique b.s.)	
<i>C</i>	92,3 %
<i>H</i>	1,6 %
<i>N</i>	0,5 %
<i>O (par différence)</i>	5,7 %

¹² Norme AFNOR XP CENT/TS 14775

Lors de la mise en chauffe du réacteur de craquage, le lit de char était balayé par un flux d'azote afin de le maintenir inerte. Malgré qu'il ait été produit à 670°C avec un long temps de séjour, le lit de char produisait une faible quantité de CO₂. Lors des expérimentations à 600°C, ce dégazage représentait jusqu'à 200 mg de CO₂. Nous avons donc attendu que la microGC ne détecte plus de gaz autre que N₂ avant de démarrer la pyrolyse des PF.

4.2 Temps de séjour des gaz

Nous avons utilisé un réacteur de craquage de 26 mm de d.i. muni d'une plaque frittée à une hauteur située 5 cm en dessous de la fin de la zone isotherme.

Pour le calcul du temps de séjour des gaz, nous avons supposé que le volume et la porosité du lit de char n'évoluent pas dans nos conditions opératoires durant une expérimentation. Le temps de séjour des gaz dans la zone isotherme dépend alors de la porosité initiale du lit de char.

La porosité du lit, ε , a été estimée ainsi :

$$\varepsilon = 1 - \rho_{lit} / \rho_{char} \quad \text{Équation 17}$$

ρ_{char} (densité apparente d'une particule de char) peut être estimée grâce à un pycnomètre à mercure, mais cette analyse est délicate dans le cas des chars de biomasse. Nous avons décidé de retenir une valeur de 330 g/l, en accord avec des valeurs de la littérature pour des chars obtenus dans des conditions de pyrolyse lente [15, 96]. Nous obtenons la valeur de porosité du lit de char suivante : $\varepsilon = 0,60$. Nous pouvons ainsi calculer le temps de séjour des gaz $\tau_{hétéro}$ selon :

$$\tau_{hétéro} = \tau_{homo} \varepsilon \quad \text{Équation 18}$$

Où τ_{homo} est le temps de séjour des gaz en craquage homogène (réacteur vide).

4.3 Bilans de matière et conversion des vapeurs

Les rendements obtenus pour les expérimentations en craquage sur lit de char avec des temps de séjour d'environ 2 s sont présentés en Figure 47. Les bilans de matières étaient très satisfaisants pour ces expérimentations, souvent supérieurs à 95 %.

L'influence du char sur le craquage des vapeurs de pyrolyse est notable : dès 400°C, les quantités de gaz permanents sont supérieures à celles produites lors de la pyrolyse et augmentent rapidement avec la température. Sur la plage de températures étudiée, la production de gaz est toujours supérieure à celle obtenue en l'absence de char (cf. Figure 42). La présence du lit de char favorise donc les réactions de craquage.

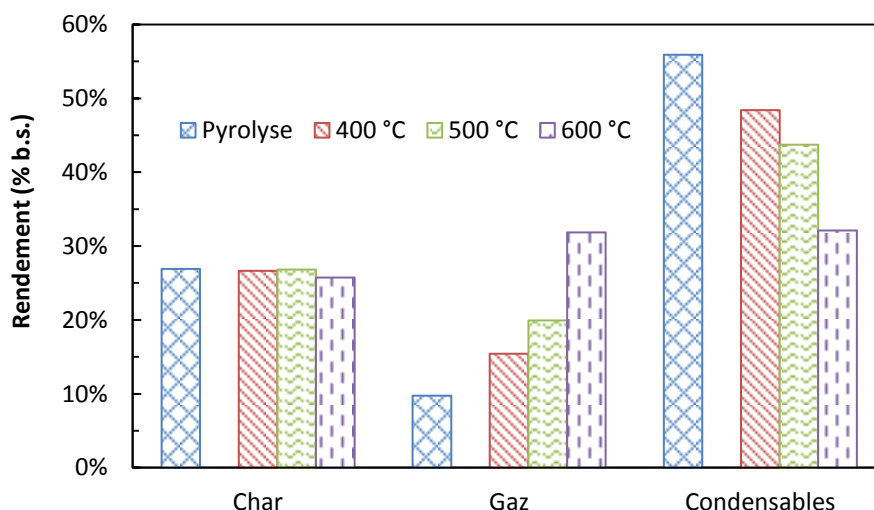


Figure 47 : Rendements pour différentes températures de craquage (sur lit de char, $t_s = 2$ s)

Les taux de conversion des vapeurs condensables pour ces expérimentations sont présentés en Figure 48, où ils sont comparés à ceux obtenus sans lit de char, pour des températures et temps de séjour identiques. Dans nos conditions opératoires, le char joue un rôle important dans le craquage des vapeurs de pyrolyse en augmentant le taux de conversion de 9, 13 et 21 % respectivement à 400, 500 et 600 °C par rapport aux réactions homogènes.

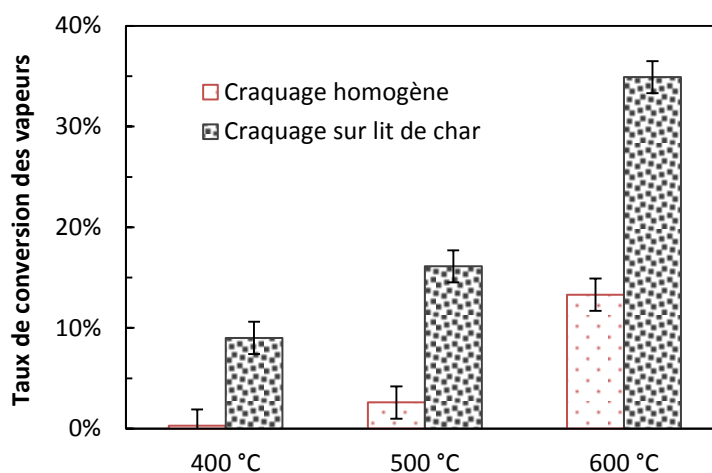


Figure 48 : Taux de conversion des vapeurs par craquage homogène et sur lit de char ($t_s = 2$ s)

4.4 Produits du craquage des vapeurs de pyrolyse sur lit de char

Les différences observées entre le craquage homogène et hétérogène en termes de répartition des produits se traduisent également par des compositions différentes des gaz permanents et des vapeurs condensables.

4.4.1 Gaz permanents

Les productions de gaz par craquage lors des expérimentations avec lit de char sont présentées Figure 49. Nous avons soustrait la production de gaz en provenance du réacteur de pyrolyse. Sur la gamme de températures étudiée, le craquage en présence d'un lit de char favorise la production de tous les gaz permanents, CO et CO₂ étant les produits majoritaires. Ces productions augmentent avec la température : ceci est dû en partie aux réactions de craquage homogène, produisant spécifiquement du CO en grandes quantités (cf. Figure 44), mais aussi à des réactions hétérogènes.

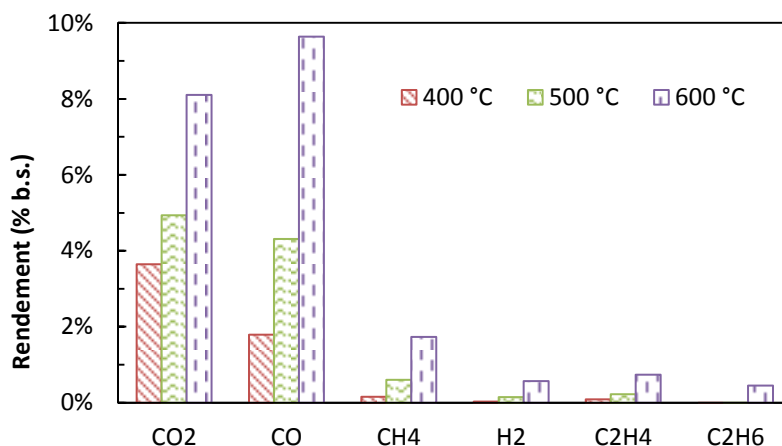


Figure 49 : Productions dues au craquage sur lit de char à différentes températures ($t_s = 2$ s)

Nous avons soustrait les productions de gaz dues aux réactions de craquage homogène à celles présentées en Figure 49 afin de déterminer les productions de gaz permanents dues uniquement aux réactions hétérogènes. Nous pouvons voir en Figure 50 qu'à 400 et 500°C, le CO₂ et le CO sont les principaux produits du craquage. En comparant ces deux graphes, on voit bien que le CO₂ est produit spécifiquement par les réactions hétérogènes. Ces réactions semblent aussi être à l'origine de la formation de H₂ dans nos conditions opératoires.

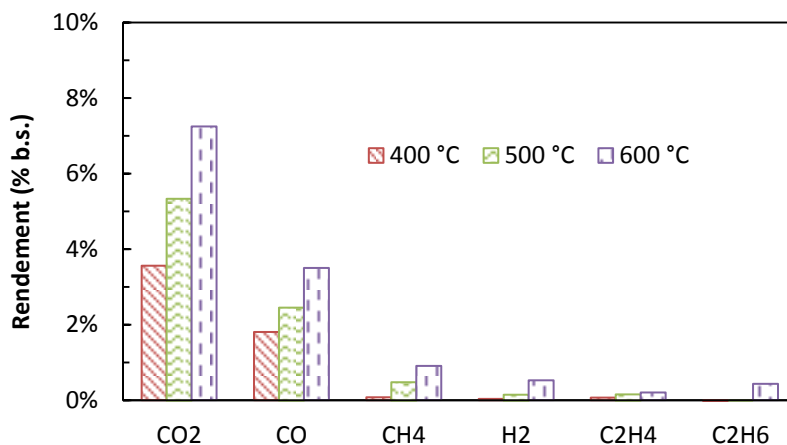


Figure 50 : Productions dues uniquement au craquage hétérogène à différentes températures ($t_s = 2$ s)

4.4.2 Condensables

Nous avons quantifié les teneurs massiques des différents composés présents dans les condensats issus du craquage sur lit de char. La conversion des vapeurs condensables en présence d'un lit de char étant plus importante que celle lors du craquage homogène seul, il n'est pas possible de comparer directement les valeurs présentées ici avec celles obtenues précédemment ; nous pouvons toutefois commenter les tendances observées.

Composés primaires majoritaires

Pour les trois températures étudiées, les composés primaires majoritaires restent les mêmes pour le craquage hétérogène et homogène. L'évolution des teneurs massiques est similaire à celle observée lors des expérimentations en craquage homogène seul. Des différences apparaissent toutefois :

- la teneur en GA est plus faible, et diminue fortement à 600°C : ce composé semble être le plus sensible aux réactions hétérogènes,
- on ne détecte plus d'acide formique par GC-MS dès 400°C, le méthanol n'est plus détecté à 600°C et les teneurs en formaldéhyde sont 2 à 3 fois inférieures.

Les espèces condensables avec un faible encombrement stérique semblent donc plus sensibles aux réactions hétérogènes dans nos conditions opératoires : ceci pourrait être lié aux phénomènes de diffusion vers les sites catalytiques en surface du char.

En revanche, les teneurs en AA, acide propionique et acétaldéhyde augmentent avec la température de craquage, signe que ces composés sont moins sensibles que les autres aux réactions hétérogènes.

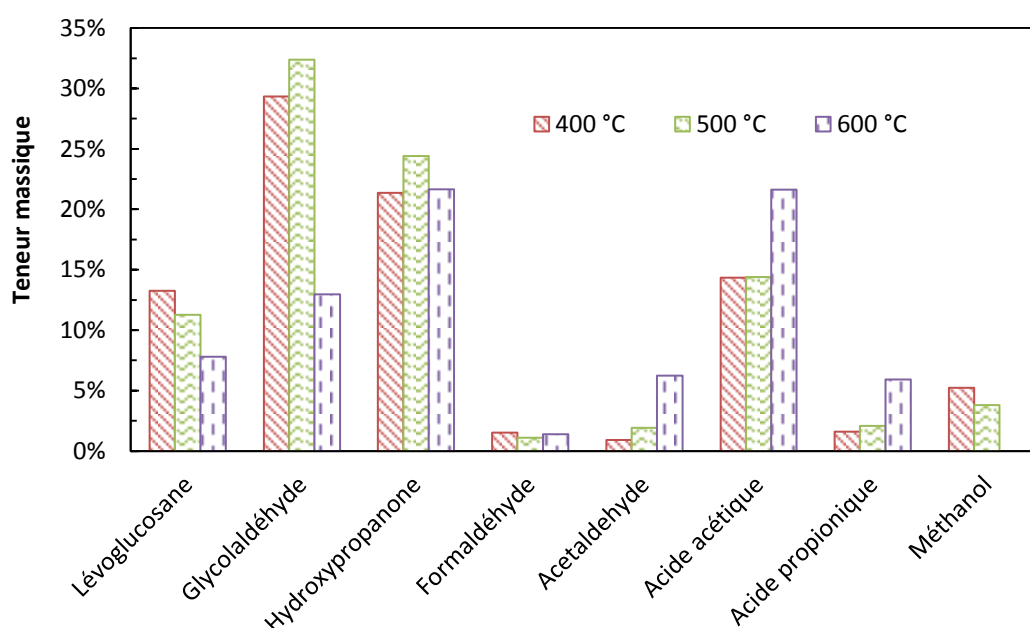


Figure 51 : Comparaison des teneurs relatives en composés organiques majoritaires après craquage sur lit de char à différentes températures ($t_s = 2$ s)

Composés primaires minoritaires et composés secondaires/tertiaires

Les teneurs en guaiacols sont comparables à celles observées précédemment et celles en furanes sensiblement supérieures. Ces composés ne seraient donc pas notablement affectés par la présence du lit de char.

La principale différence réside dans l'augmentation très nette de la teneur en composés aromatiques à 600°C. Cette tendance semble liée à la forte augmentation de la production de H₂ en présence d'un lit de char (Figure 50). Ces deux phénomènes apparemment couplés indiquent que le char pourrait jouer un rôle important dans les réactions d'aromatisation conduisant à la formation des composés secondaires.

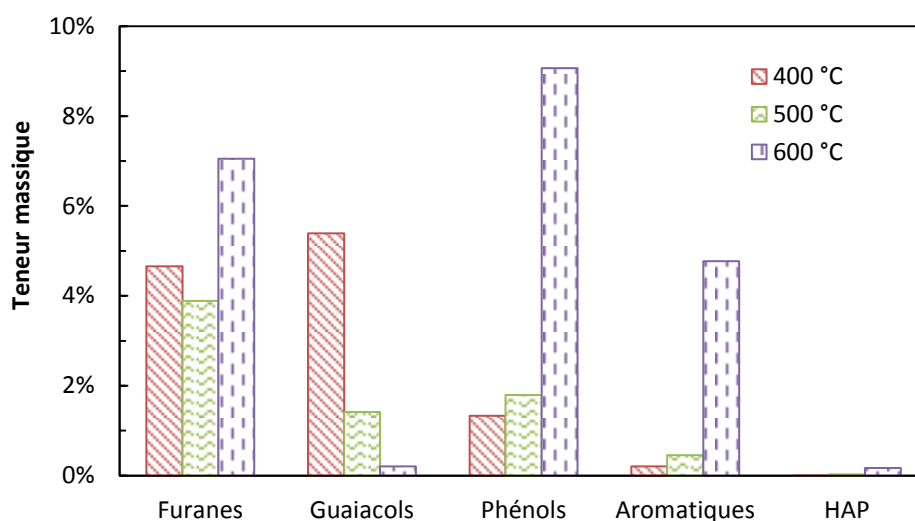


Figure 52 : Comparaison des teneurs relatives en composés organiques minoritaires après craquage sur lit de char à différentes températures ($t_s = 2\text{ s}$)

4.5 Aspect cinétique du craquage homogène et hétérogène

Nous avons déterminé les paramètres cinétiques du craquage homogène et sur lit de char en considérant une réaction globale d'ordre 1 par rapport à la concentration en vapeurs condensables (cf. Annexe C). Si cette hypothèse est suffisamment réaliste en ce qui concerne le craquage des vapeurs de pyrolyse en phase homogène (elle est faite dans la plupart des études traitant ce sujet), elle est discutable en ce qui concerne le craquage sur un lit de char.

Les vitesses des réactions hétérogènes sont en effet potentiellement limitées par la diffusion des espèces gazeuses vers la surface des particules (diffusion externe) et dans les pores des particules (diffusion interne). Dans notre réacteur, le mélange constitué par les vapeurs et gaz de pyrolyse dilués dans l'azote représente un milieu très complexe, difficile à modéliser : nous ne chercherons donc pas à calculer les résistances aux transferts diffusionnels car cet objectif dépasse le cadre de nos travaux. Nous nous bornerons ici à comparer la cinétique apparente de craquage sur lit de char, valide dans nos conditions opératoires, avec la cinétique de craquage homogène.

Les paramètres cinétiques déterminés selon la méthode présentée en Annexe C sont présentés dans le Tableau 12. Pour le craquage homogène, ils sont proches de ceux obtenus par Boroson dans des conditions opératoires proches des nôtres [70]. En présence d'un lit de char, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont largement inférieurs à ceux obtenus pour le craquage homogène.

Tableau 12 : Paramètres cinétiques déterminés pour le craquage des vapeurs de pyrolyse

Craquage	E_a (kJ/mol)	k_0 (1/s)
Homogène	90,2	$1,96 \cdot 10^4$
Hétérogène (apparent)	37,5	38

Nous avons comparé la cinétique de craquage homogène à la cinétique apparente de craquage hétérogène en Figure 53. Cette dernière est supérieure à la cinétique homogène entre 400 et 600°C, conformément à ce que nous avons observé expérimentalement en termes de taux de conversion. Il est intéressant de noter que la vitesse de conversion en présence de char à 600°C est comparable à celle en phase homogène à 700°C, ce qui montre bien l'importance de ces réactions hétérogènes aux températures envisagées dans notre étude.

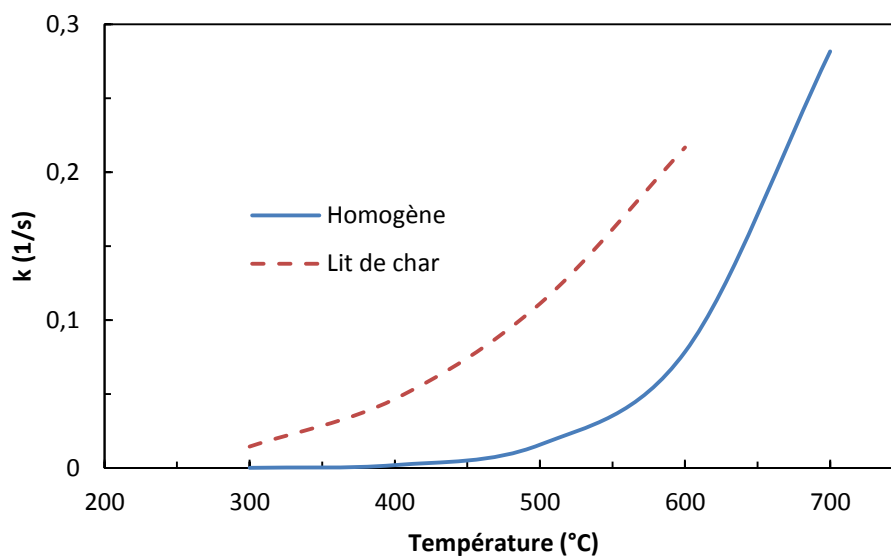


Figure 53 : Comparaison des cinétiques de craquage homogène et hétérogène en fonction de la température

Ces résultats appellent à une étude plus complète de la catalyse du craquage par le char. L'impact de la granulométrie du lit de char sur les phénomènes de diffusion des réactifs et des produits peut en effet expliquer les différences observées entre les études consacrées au sujet [71].

Conclusion

Ce chapitre a présenté une étude sur le craquage des vapeurs de pyrolyse en phase homogène et sur un lit de char. Nous avons cherché à reproduire des conditions opératoires représentatives de celles régnant dans un lit fixe continu, afin de mieux comprendre l'impact de la présence de char sur les vapeurs condensables issues de la pyrolyse de plaquettes forestières.

Nous avons tout d'abord développé un montage expérimental permettant de maîtriser de manière indépendante les conditions de pyrolyse et de craquage. Cela a nécessité la mise au point d'un réacteur de pyrolyse, séparé du réacteur de craquage. La pyrolyse des plaquettes forestières est réalisée de manière répétable et les produits en sortie de ce réacteur ont été analysés. Les vapeurs condensables et les gaz permanents produits dans ce réacteur sont dirigés vers un réacteur de craquage.

Le réacteur de craquage a été adapté de manière à présenter une zone isotherme suffisamment grande pour pouvoir travailler avec des temps de séjour des gaz supérieurs à la seconde. Les conditions opératoires peuvent être variées dans une large plage de températures et de temps de séjour, et il est possible de travailler en présence d'un lit de particules de char.

Nous avons dans un premier temps caractérisé le craquage des vapeurs de pyrolyse en phase homogène entre 400 et 700°C. L'influence des réactions de craquage thermique sur les produits gazeux de pyrolyse est négligeable jusqu'à 500°C. Pour un temps de séjour de 2 s, la conversion des vapeurs de pyrolyse atteint 13 et 41 % à 600 et 700°C respectivement. Cette conversion résulte en la production majoritaire de CO (plus de 50 % vol. des gaz produits), puis de CH₄ et H₂ (15 % vol. chacun à 700°C). En ce qui concerne les vapeurs condensables, leur composition change peu entre 400 et 600°C : dans cette plage de température, les guaiacols (issus de la dégradation de la lignine) semblent être les composés les plus sensibles au craquage.

Nous avons dans un deuxième temps conduit des expérimentations similaires en présence d'un lit de char dans le réacteur de craquage. Ce char a été produit à plus de 600°C, à partir des mêmes plaquettes forestières que celles utilisées dans le réacteur de pyrolyse. Entre 400 et 600°C, nous avons observé une augmentation remarquable de la conversion des vapeurs de pyrolyse par rapport aux essais précédents. Le rôle catalytique du char sur le craquage des vapeurs est notable dès 400°C, avec une conversion de 9 %, augmentant à 35 % à 600°C pour un temps de séjour de 2 s.

A 400 et 500°C, la présence de char favorise principalement la production de CO₂ et de CO. A 600°C, la production de H₂ due aux réactions hétérogènes seules augmente de manière très importante par rapport à celle des autres gaz permanents. Cette tendance est accompagnée d'une augmentation nette de la teneur en composé secondaires dans les condensables (phénols et aromatiques simples). Il semble donc que la présence de char joue un rôle important dans les phénomènes d'aromatization liés à la maturation des vapeurs de pyrolyse.

Dans nos conditions opératoires, la cinétique « apparente » de craquage hétérogène (considérant une réaction d'ordre 1) est supérieure à celle du craquage homogène dès 400°C ; à 600°C, elle est comparable au craquage homogène à 700°C.

Chapitre 4

Pyrolyse de plaquettes forestières en lit fixe continu : fonctionnement allothermique

Introduction

Ce chapitre présente l'étude expérimentale de pyrolyse de Plaquettes Forestières (PF) en lit fixe continu, en fonctionnement allothermique : l'énergie nécessaire à la pyrolyse est apportée par des gaz chauds inertes. Dans un premier temps nous présentons l'adaptation du dispositif expérimental existant qui a été réalisée, puis dans un deuxième temps les méthodologies développées permettant de contrôler les conditions opératoires et d'échantillonner les produits de pyrolyse. La quantification et les analyses des produits de la pyrolyse en fonction de la température et de la hauteur de lit fixe nous permettent finalement de caractériser les répartitions élémentaires et de contenu énergétique entre les solides, les gaz permanents et les condensables en sortie du réacteur.

1 Dispositif expérimental

Nous avons utilisé le réacteur pilote à lit fixe continu CFiBR (*Continuous Fixed Bed Reactor*) qui a été développé au CIRAD à partir de 2003 afin d'étudier la gazéification de particules de char en lit fixe continu [13-15]. L'installation pilote et les protocoles opératoires ont nécessité d'importantes adaptations afin de permettre l'étude de la pyrolyse de bois en lit fixe continu. Les paragraphes suivants sont consacrés à la description du pilote et de ses caractéristiques, ainsi qu'aux modes opératoires spécifiques développées dans le cadre de cette thèse.

1.1 Description du pilote CFiBR

Le réacteur expérimental CFiBR est présenté en Figure 54. L'alimentation régulière en bois est réalisée par un convoyeur à bande sur lequel les plaquettes forestières sont uniformément réparties : le débit massique entrant est fixé. Les PF s'accumulent dans une zone réactionnelle tubulaire pour former un lit fixe ; le char formé est extrait de manière semi-continue par le bas du réacteur de manière à maintenir la hauteur du lit constante. L'énergie nécessaire à la transformation est fournie par deux brûleurs situés en haut du réacteur : les fumées issues de la combustion du propane traversent le lit fixe.

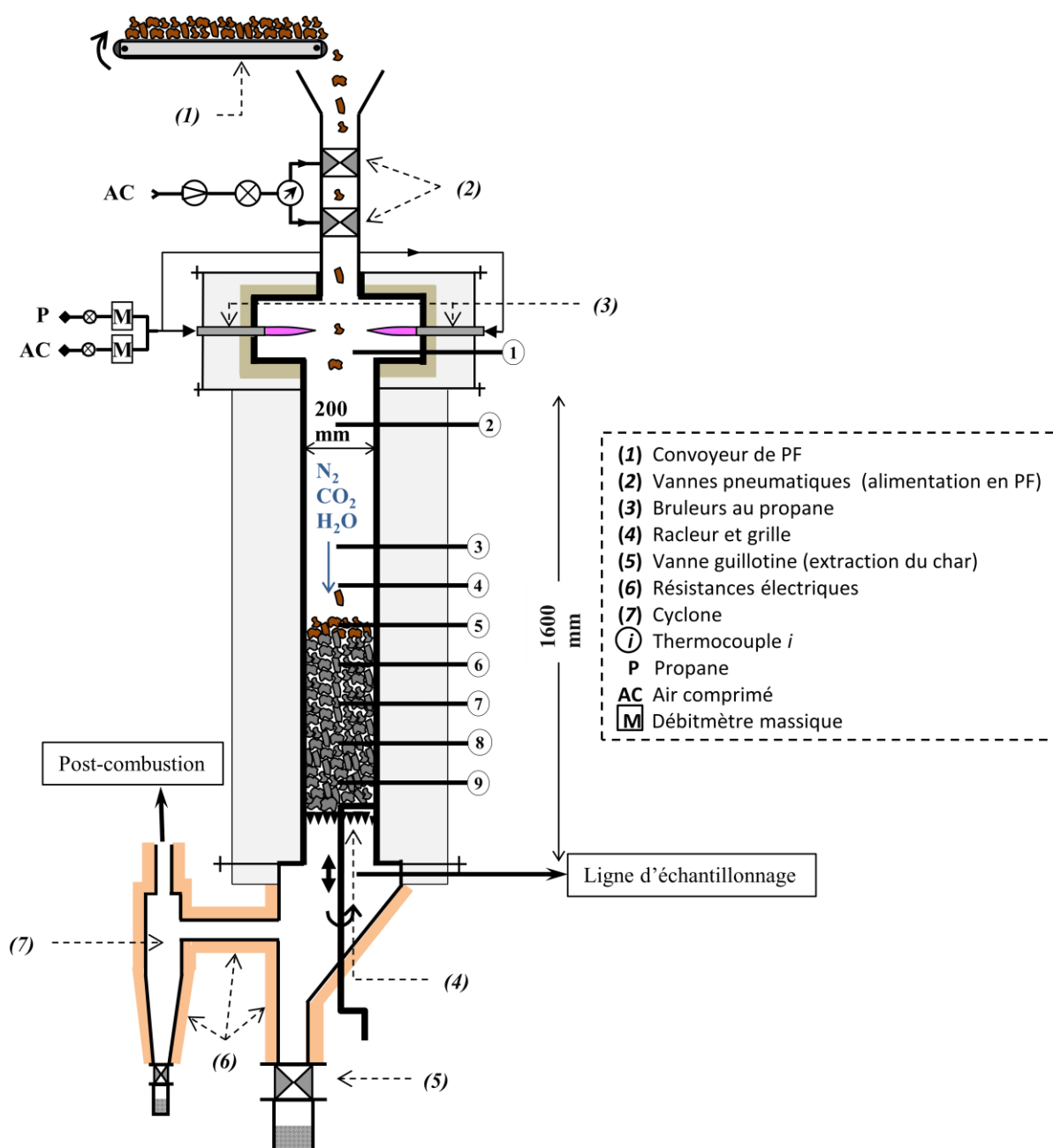


Figure 54 : Schéma du CFIBR

Alimentation en bois

Les PF sont disposées sur un convoyeur à bande de 2 m de longueur et 15 cm de largeur (1). La vitesse du convoyeur est fixée et le débit d'alimentation en bois dépend de la quantité de PF déposée. La régularité du débit est assurée par une répartition homogène des PF sur le convoyeur. Il est ainsi possible d'obtenir des débits de biomasse de 1 à 6 kg/h.

L'étanchéité du système est assurée par la présence de deux vannes pneumatiques (2) ayant des fonctionnements alternés. Le convoyeur avance lorsque la vanne du haut est ouverte et s'arrête au bout d'un temps défini. La vanne du haut se referme alors puis celle du bas s'ouvre pour permettre l'introduction des PF dans le réacteur. L'alimentation est par conséquent semi-continue ; des PF sont

introduites dans le réacteur chaque minute. Le tube situé sous les vannes pneumatiques est refroidi pour protéger ces dernières des hautes températures dans la chambre de combustion située plus bas (cf. ci-dessous).

Apport d'énergie

Le CFiBR est un réacteur à flux traversant : l'énergie nécessaire au chauffage et à la pyrolyse des particules est apportée par des gaz chauds. Ces gaz sont générés par deux brûleurs au propane **(3)** ; La combustion du propane crée l'atmosphère de pyrolyse, composée de N_2 , CO_2 et H_2O ¹³. Les brûleurs se trouvent dans une chambre de combustion de 500 mm de diamètre. Ils sont disposés tangentiellement à la chambre de combustion, afin de favoriser la turbulence et garantir un flux homogène de gaz chauds sur la section du réacteur. Cette disposition permet aussi d'éviter que le bois tombant dans le réacteur ne traverse les flammes.

Zone réactionnelle

La pyrolyse se produit dans un réacteur de 200 mm de diamètre et 1600 mm de hauteur. Ce tube en acier inoxydable réfractaire 310 permet de supporter une température maximale de 1100°C, en présence de vapeur d'eau. Il est isolé thermiquement par une couche de laine céramique haute température de 20 cm d'épaisseur.

Les PF forment un lit sur une grille située 150 mm au-dessus de l'extrémité basse du réacteur. Cette grille est percée de trous de 10 mm de diamètre s'évasant vers le bas pour permettre l'évacuation du char. Un racleur **(4)** se trouve à sa surface afin de forcer l'extraction du char à travers la grille. L'extraction périodique du char assure l'écoulement des solides vers le bas.

Le réacteur est équipé de piquages espacés verticalement de 100 mm, le plus bas étant situé 50 mm au-dessus de la grille. Ils sont placés de manière hélicoïdale le long du réacteur, afin de perturber au minimum l'écoulement des solides dans le réacteur. Ces piquages abritent des thermocouples de type K (\varnothing 1 mm) permettant de suivre l'évolution des températures à l'axe du réacteur. Par la suite, ces thermocouples sont désignés, de haut en bas, de T2 à T9 (2 à 9 sur le schéma en Figure 54). Ces piquages permettent également de réaliser des échantillonnages des gaz dans le réacteur.

Des capteurs de pression sont également situés en amont et en aval du réacteur ainsi que dans la ligne d'évacuation des produits gazeux : ils servent principalement à vérifier la présence éventuelle de bouchages dans le réacteur ou en aval. Les travaux présentés ici ont été réalisés à pression atmosphérique.

¹³ Les débits de propane et d'air sont ajustés de manière à ce que la quantité d'oxygène détecté dans les gaz soit négligeable, la combustion est toujours proche de la stoechiométrie.

Evacuation des produits de pyrolyse

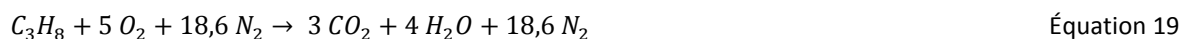
Le char évacué par l'action du racleur est récupéré en bas de l'installation, dans un conteneur métallique isolé du réacteur par une vanne guillotine (5). Le char ainsi extrait est conservé pour les analyses ultérieures. L'échantillonnage des produits gazeux de la pyrolyse est effectué au niveau d'un piquage disposé en dessous du lit fixe.

Une faible partie du char est broyé en particules fines lors de son extraction à travers la grille. Ces particules sont piégées par un cyclone (7). De la sortie du réacteur jusqu'à la post-combustion, toute la tuyauterie est chauffée à 350°C par des résistances électriques (6), afin d'éviter la condensation des vapeurs de pyrolyse et d'eau.

1.2 Contrôle des conditions opératoires

1.2.1 Apport d'énergie : composition de l'atmosphère de pyrolyse

Dans le CFiBR, l'apport d'énergie est assuré par les fumées issues de la combustion du propane en haut du réacteur. Le débit de propane est contrôlé par un débitmètre massique Brooks 5850 S (10 NI/min max) et celui d'air par un 5850 SLA (300 NI/min max) ; la puissance maximale des brûleurs est de 15 kW. La précision de ces débitmètres nous permet de réaliser une combustion en conditions stœchiométriques (équation 19). Cela garantit l'absence d'O₂ dans les fumées, et donc de réactions d'oxydation des produits de pyrolyse.



L'atmosphère de pyrolyse est un mélange de N₂, CO₂ et H₂O, dont la composition est donnée dans le Tableau 13. La précision des débitmètres est également importante pour calculer les débits des produits de pyrolyse :

- Le débit de N₂ permet de calculer le débit total de gaz en sortie, car c'est un gaz inerte utilisé comme traceur.
- CO₂ et H₂O étant aussi des produits des réactions de pyrolyse, il est important de connaître leurs débits en entrée du réacteur afin de déterminer les productions nettes par la pyrolyse.

Tableau 13 : Composition de l'atmosphère générée par les brûleurs air/propane du CFiBR

Composition de l'atmosphère	N ₂	H ₂ O	CO ₂	O ₂
% massique	71,8	9,9	18,2	(-)
% volumique	72,6	15,6	11,7	(-)

Cet apport d'énergie par convection présente cependant un inconvénient : des débits importants sont nécessaires pour pouvoir atteindre des températures élevées dans le réacteur. Dans le cadre de cette étude, des débits de 3,5 à 8,5 NI/min de propane ont été employés : cela correspond à des

débits de fumées compris entre 80 et 200 NI/min environ pour un débit d'alimentation en PF de 6 kg/h. Les vitesses des gaz dans le lit sont donc élevées, ce qui se traduit par des temps de séjour très faibles. De plus, les gaz produits par les réactions de pyrolyse sont fortement dilués dans cette atmosphère, ce qui rend leur quantification délicate.

On notera que le CO_2 et la vapeur d'eau peuvent réagir avec le char selon les réactions de vapo-gazéification et de Boudouard, d'autant plus que le temps de séjour des solides dans le réacteur est long. Cependant, nous avons travaillé à des températures inférieures à 700°C : les cinétiques de ces réactions sont très lentes à de telles températures. Nous avons en effet vérifié, grâce à un modèle numérique simulant la gazéification d'une particule de char [97], que la consommation de carbone par les réactions de gazéification est négligeable : à 700°C , sous une atmosphère composée à 15 % vol. de vapeur d'eau et pour un temps de séjour d'une heure, la conversion d'une particule de char de 5 mm d'épaisseur est inférieure à 5 %. Ces conditions étant plus sévères que celles avec lesquelles nous avons travaillé, nous considérons donc que la gazéification du char est négligeable dans nos expérimentations.

1.2.2 Hauteur de lit

La hauteur de lit fixe conditionne le temps de séjour des solides et des gaz dans le réacteur. Elle joue donc un rôle essentiel pour la conversion des particules de bois et les réactions secondaires des vapeurs de pyrolyse. La procédure expérimentale mise au point a pour but d'éviter les fluctuations importantes de la hauteur du lit.

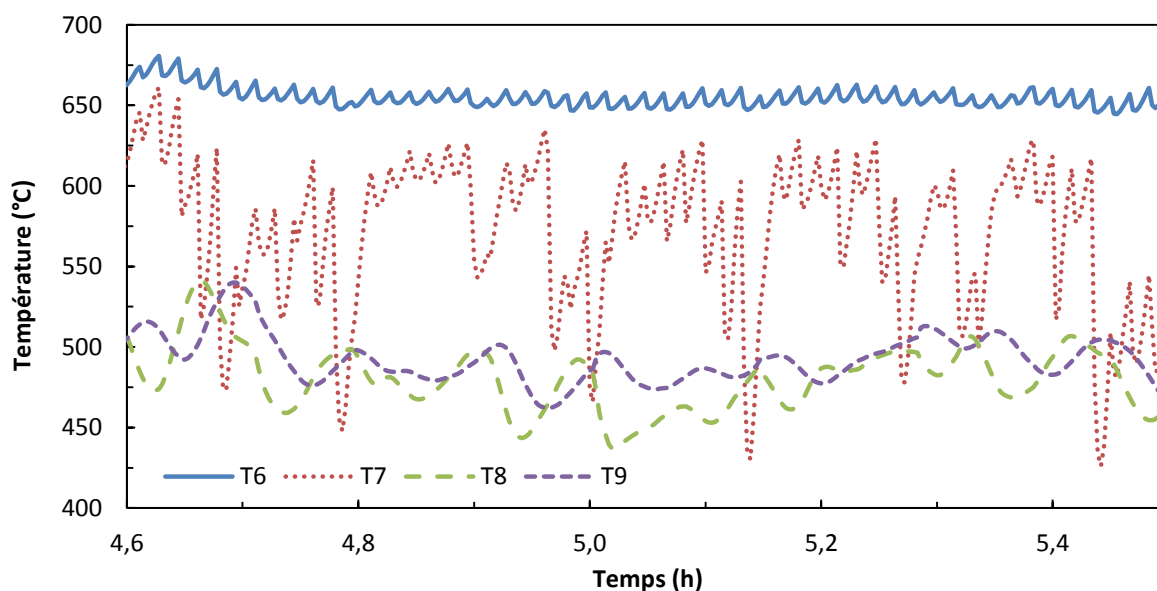


Figure 55 : Régime stationnaire à 475°C (hauteur de lit : 25 cm ; thermocouple de contrôle : T7)

Nous avons fait le choix de travailler de manière semi-continue en maintenant le débit de PF constant. La position de la surface du lit est donc en augmentation constante en raison de l'accumulation des PF dans le réacteur. Lors d'une extraction de char en bas du réacteur, le niveau du lit descend brusquement de quelques cm. L'extraction périodique de char permet de maintenir la surface du lit à une hauteur constante.

Nous utilisons un des thermocouples du réacteur pour contrôler le niveau de la surface du lit. La hauteur du lit fixe peut ainsi être fixée à 15, 25, 35, 45 ou 55 cm selon le thermocouple utilisé. Par exemple, T7 est utilisé en tant que thermocouple de contrôle pour maintenir la hauteur du lit à 25 cm (Figure 55). Quand T7 est découvert, la température mesurée est d'environ 600°C (fumées de combustion du propane). Sa température chute périodiquement à environ 450°C : il est alors recouvert par des PF fraîches. L'extraction de char se traduit par une remontée immédiate de la température mesurée par T7, à nouveau découvert.

Avec cette méthode, la hauteur du lit fixe n'est pas strictement constante. Nous avons estimé que lors d'une extraction de char, la hauteur du lit fixe diminue d'environ 4 cm. La hauteur moyenne du lit fixe est donc de 2 cm inférieure à celle du thermocouple de contrôle. Il est délicat d'augmenter la fréquence d'extraction du char dans le but de réduire l'amplitude des oscillations de la hauteur du lit. En effet, la détection du recouvrement du thermocouple de contrôle deviendrait moins évidente car les écarts de températures seraient moins marqués.

2 Echantillonnage des produits

Les débits de PF et de produits de pyrolyse sont relativement importants lors de nos expérimentations. Ceci rend problématique la récupération de la totalité des produits de pyrolyse, notamment les huiles de pyrolyse dont la condensation est complexe à mettre en œuvre à cette échelle. Nous avons donc développé une ligne d'échantillonnage pour les huiles et gaz permanents ainsi qu'une méthodologie spécifique permettant d'estimer le rendement en char.

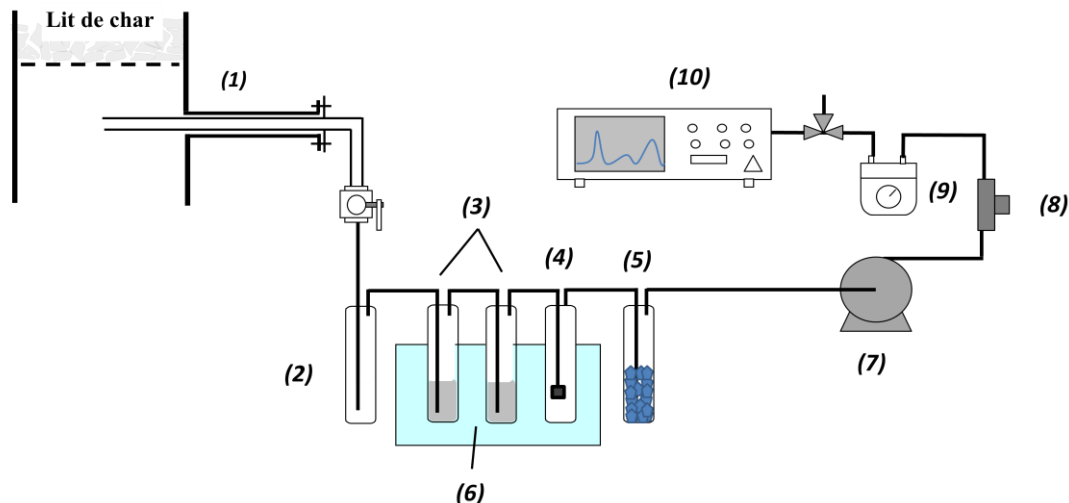
2.1 Huiles de pyrolyse et gaz incondensables

2.1.1 La ligne d'échantillonnage

La ligne d'échantillonnage est représentée en Figure 56. Elle permet de prélever une fraction des produits gazeux de pyrolyse en sortie du réacteur, de condenser la plupart des composés organiques et l'eau et d'analyser la composition des gaz permanents.

Le protocole d'échantillonnage a été adapté du *Tar Protocol*, norme mise au point pour quantifier les goudrons en sortie des installations de gazéification. Dans notre cas, les gaz prélevés ont une forte concentration en produits condensables et en particules fines, ce qui impose d'employer des débits

faibles dans la ligne d'échantillonnage pour éviter le bouchage de la tuyauterie ou des bulleurs. Les prélèvements ne sont donc pas réalisés de manière isocinétique et nous n'utilisons pas de filtre à particules. Nous avons également réduit le nombre de bulleurs car nous n'utilisons qu'un bain froid.



(1) Canne de prélèvement ; (2) Bulleur vide ; (3) Bulleurs avec isopropanol ; (4) Bulleur avec fritté ; (5) Bulleur avec silicagel ; (6) Bain cryostaté ; (7) Pompe ; (8) Débitmètre ; (9) Compteur volumétrique ; (10) microGC

Figure 56 : Schéma de la ligne d'échantillonnage

Les gaz de pyrolyse sont prélevés par une canne en acier inoxydable pénétrant au niveau de l'axe central du réacteur (1), en dessous de la grille supportant le lit fixe. Les gaz passent ensuite dans le système de condensation constitué de 5 flacons bulleurs en série. Le premier, vide, est à température ambiante (2) : l'eau et une majorité des composés organiques sont condensés dans ce flacon. Les trois bulleurs suivants sont plongés dans un bain refroidi à -20°C (6) : les deux premiers contiennent de l'isopropanol (3), afin de mieux piéger les composés ayant une faible tension de vapeur, comme le benzène. Le troisième bulleur est muni d'un fritté en quartz (4) et permet de recondenser l'isopropanol entraîné par le flux gazeux ou les composés organiques les plus volatils. Le dernier bulleur (5) est rempli de silicagel afin de piéger les dernières traces d'eau et protéger le chromatographe.

Les gaz secs passent ensuite par une pompe (7) puis un débitmètre à bille (8) et un compteur à gaz (9). Ce dernier permet de connaître la quantité totale de gaz incondensables prélevés pendant l'échantillonnage. Ces gaz sont finalement analysés par un chromatographe en phase gazeuse (microGC) Varian CP 4900 (10) : l'appareil, équipé de deux colonnes, permet de déterminer les concentrations en H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ dans les gaz secs toutes les 2 minutes environ.

2.1.2 Estimation des débits de gaz incondensables

Les débits de gaz incondensables dans le réacteur sont estimés à partir des résultats des données obtenues par la microGC. L'azote étant inerte, l'équation de conservation s'écrit :

$$Q_{N_2} = 0,781 Q_{air} = Q_{gaz}^{tot} [N_2] \quad \text{Équation 20}$$

On peut donc déduire le débit total de gaz incondensables en sortie du réacteur Q_{gaz}^{tot} ($Nl.min^{-1}$) d'après la concentration en azote dans ces gaz $[N_2]$ (% vol.) et le débit d'air injecté dans le réacteur Q_{air} ($Nl.min^{-1}$). Le débit Q_i ($Nl.min^{-1}$) de chaque gaz i est obtenu d'après sa concentration $[i]$ selon :

$$Q_i = Q_{gaz}^{tot} [i] \quad \text{Équation 21}$$

Les mesures de concentrations sont moyennées sur une durée d'environ 30 minutes afin de lisser les variations (des fluctuations des valeurs sont observées, notamment en raison du mode de pilotage de l'installation).

Les débits des gaz produits dans le réacteur par les réactions de pyrolyse sont ainsi directement calculables. Pour obtenir le débit de CO_2 dû aux réactions de pyrolyse $Q_{CO_2}^{pyro}$, il faut soustraire le débit provenant de la combustion stœchiométrique du propane $Q_{CO_2}^{prop}$ au débit total de CO_2 déterminé par la microGC :

$$Q_{CO_2}^{pyro} = Q_{CO_2}^{tot} - Q_{CO_2}^{prop} = Q_{gaz}^{tot} [CO_2] - 3Q_{prop} \quad \text{Équation 22}$$

Enfin, grâce au compteur à gaz, le débit moyen de gaz secs dans la ligne d'échantillonnage, Q_{ech} , est connu. On peut donc définir η_{ech} , le ratio entre le débit de gaz secs prélevé et le débit total dans le réacteur selon :

$$\eta_{ech} = \frac{Q_{ech}}{Q_{gaz}^{tot}} \quad \text{Équation 23}$$

2.1.3 Estimation des débits de condensables

La pesée des bulleurs avant et après échantillonnage permet de connaître la masse de condensables échantillonnés et d'en déduire leur débit moyen *dans la ligne* Q_{cond}^{ech} . Les contenus des différents bulleurs sont ensuite regroupés.

La teneur en eau des condensats est déterminée par une titration Karl-Fischer. Les débits respectifs d'eau et de composés organiques *dans la ligne* d'échantillonnage $Q_{H_2O}^{ech}$ et Q_{orga}^{ech} sont déduits de cette mesure. Les débits d'eau et de composés organiques *dans le réacteur*, $Q_{H_2O}^{tot}$ et Q_{orga}^{tot} sont ensuite déterminés grâce au ratio η_{ech} défini précédemment (équation 23) :

$$Q_{H_2O}^{tot} = \frac{Q_{H_2O}^{ech}}{\eta_{ech}} \quad \text{Équation 24}$$

$$Q_{orga}^{tot} = \frac{Q_{orga}^{ech}}{\eta_{ech}} \quad \text{Équation 25}$$

Le débit d'eau ainsi calculé regroupe l'eau provenant de la combustion du propane $Q_{H_2O}^{prop}$, celle de l'humidité du bois $Q_{H_2O}^{hum}$ et celle due aux réactions de pyrolyse $Q_{H_2O}^{pyro}$. Le débit d'eau de pyrolyse est donc calculé ainsi :

$$Q_{H_2O}^{pyro} = Q_{H_2O}^{tot} - Q_{H_2O}^{prop} - Q_{H_2O}^{hum} \quad \text{Équation 26}$$

Le taux d'humidité du bois mesuré lors de chaque expérience permet de calculer $Q_{H_2O}^{hum}$. La puissance des brûleurs étant fixée durant les échantillonnages, $Q_{H_2O}^{prop}$ est déduit du débit de propane d'après la combustion stœchiométrique du propane.

2.1.4 Analyse des condensats par GCMS

Les condensats sont analysés par GC-MS, afin de déterminer leur composition en composés organiques. La liste des composés quantifiables et les conditions opératoires de l'analyseur sont détaillées en Annexe B.

Cette analyse permet d'obtenir les concentrations de chaque composé dans les condensats, donc tel qu'échantillonné dans l'isopropanol. En tenant compte des différentes dilutions expérimentales (isopropanol, eau due à la combustion du propane, eau provenant de l'humidité des PF), on peut exprimer la production de chaque composé rapportée au débit de PF entrant.

2.2 Char

Le char s'accumule dans le pot de récupération en bas du réacteur à chaque extraction ; les particules plus fines sont récupérées au niveau du cyclone. Lors d'un échantillonnage, l'ensemble est collecté et broyé à moins de 0,5 mm. Une partie de ce char est conservée pour analyses. Le char est caractérisé grâce aux analyses immédiates (taux de cendres et de matières volatiles résiduelles) et ultimes (composition élémentaire). La réactivité du char vis-à-vis des réactions de gazéification peut également être déterminée par ATG. Plusieurs méthodes ont été employées pour calculer le débit de char en sortie du réacteur et sont décrites ci-après.

2.2.1 Calcul du débit de char par pesée

La méthode la plus directe consiste en la pesée systématique du char extrait et des particules fines piégées par le cyclone. Ces dernières représentent environ 5 % des solides récupérés en sortie du réacteur.

La masse récupérée lors de chaque extraction peut varier de manière importante. En effet, elle dépend de la durée entre deux extractions, qui n'est pas constante. Ceci représente une incertitude

importante sur la valeur de débit « instantané » obtenu. En cumulant la quantité de char obtenue sur plusieurs extractions, un débit moyen peut être calculé. Ceci est illustré en Figure 57, où le rendement en char est le débit de char rapporté au débit de PF sur base sèche.

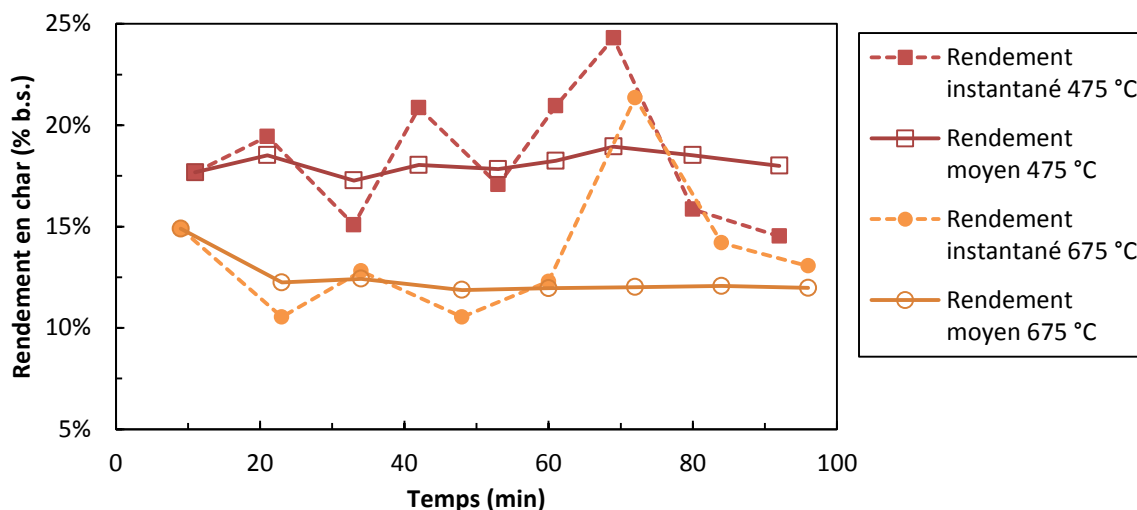


Figure 57 : Estimation du rendement en char par pesée des solides en sortie du réacteur

2.2.2 Estimation du débit de char par mesure du taux de cendres

La mesure du taux de cendres¹⁴ dans le char échantillonné en sortie du réacteur permet également de calculer le débit de char. Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- (1) toutes les matières minérales restent dans le solide au cours de la pyrolyse ;
- (2) la biomasse initiale est suffisamment homogène pour considérer qu'elle a un taux de cendres identique quel que soit l'échantillon ;
- (3) le taux de cendres dans le char échantillonné est représentatif de l'ensemble du char produit.

En se basant sur la conservation de la quantité de matières minérales, le débit de char s'écrit :

$$Q_{Char} = Q_{PF} \left(1 - \frac{\left(1 - \frac{A_{PF}}{A_{Char}} \right)}{(1 - A_{PF})} \right) \quad \text{Équation 27}$$

où A représente la teneur en cendres dans le solide sec.

L'hypothèse (1) a déjà été validée lors d'une précédente étude au CIRAD en pyrolyse rapide de bois en lit fluidisé : plus de 99 % des matières minérales présentes dans le bois initial restent dans le résidu solide [98].

L'hypothèse (2) est vérifiable en réalisant la mesure du taux de cendres sur plusieurs échantillons d'un même stock de plaquettes forestières. Les premières PF utilisées dans le cadre de cette étude

¹⁴ Norme AFNOR NF EN 1860-2

(PF 1) provenaient d'une seule essence de bois, le pin maritime. La mesure du taux de cendres dans ces PF donnait des valeurs de 0,4 % de manière répétable : nous avons donc considéré le stock comme suffisamment homogène.

L'hypothèse (3) a été partiellement vérifiée : les taux de cendres mesurés dans le char échantillonné en bas du réacteur, et dans les fines récupérées dans le cyclone étaient comparables. Cependant, il n'est pas certain que toutes les fines soient piégées par le cyclone. Si ce n'est pas le cas, le taux de cendres mesuré pourrait être biaisé si les particules les plus fines ont une concentration en matières minérales différente de celle du bois.

2.2.3 Comparaison des deux méthodes

Les débits de chars produits lors des expérimentations sur le CFiBR à partir de PF 1 à différentes températures de pyrolyse¹⁵ ont été calculés selon les deux méthodes précédemment décrites, Figure 58. Globalement, les rendements en char diminuent avec la température de pyrolyse : les courbes de tendance ont des allures conformes à ce qui est observé dans la littérature. Cependant, pour chaque méthode, les résultats obtenus montrent une dispersion importante des valeurs des rendements : elles ne paraissent donc pas fiables. Par ailleurs, les écarts observés entre les deux méthodes sont significatifs : ces écarts sont liés à des problèmes de précision d'une part, et d'exactitude d'autre part, qui sont discutés plus bas.

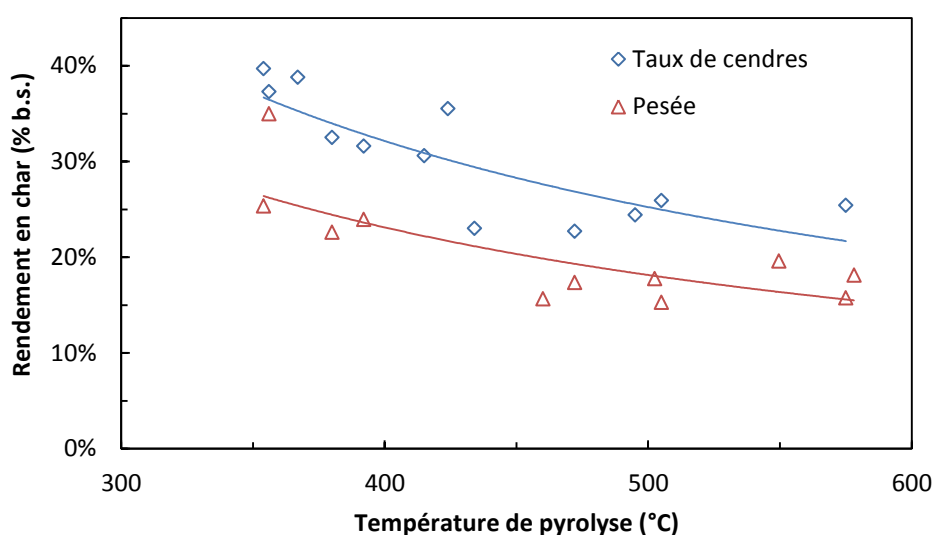


Figure 58 : Comparaison des rendements en char estimés par deux méthodes

¹⁵ La température de pyrolyse est définie plus loin, cf. 3.1.2.

- Concernant le calcul du débit de char par mesure du taux de cendres, cette dispersion des valeurs peut s'expliquer par les faibles teneurs en cendres dans les échantillons. Les PF ont une teneur en cendres d'environ 0,4 %, celles des chars produits se situent entre 1 et 2 %. Or la norme employée pour la détermination de la teneur en cendres tolère une erreur absolue de $\pm 0,2$ %, soit 10 à 20 % de la valeur mesurée dans nos chars. Ces incertitudes se traduisent par des variations de 2 à 10 % sur la valeur des rendements. En conclusion, cette méthode n'est pas adaptée aux faibles teneurs en cendres des PF employées et des chars produits dans cette étude.
- La méthode d'estimation du débit de char par pesée des solides en sortie du réacteur et du cyclone est également discutable. A température équivalente, on observe des écarts de 5 à 10 % sur la valeur du rendement en char. De plus, les rendements obtenus entre 550 et 600°C sont supérieurs à ceux obtenus entre 450 et 500°C. Il est possible que le cyclone ne soit pas suffisamment efficace pour piéger toutes les particules fines dans nos conditions opératoires. Ces fines seraient donc emportées avec les gaz vers la post-combustion.

L'entraînement des particules les plus fines par le flux gazeux en sortie du réacteur permet d'expliquer la différence globale observée entre les deux méthodes testées. Jendoubi et al. [98] ainsi que Pattiya et Subittak [99] ont en effet montré que les particules les plus fines produites en pyrolyse rapide ont des teneurs en cendres plus élevées que la majorité des solides récupérés. La distribution des cendres dans les solides produits en pyrolyse n'est donc pas homogène. En conséquence, les teneurs en cendres dans les échantillons récupérés lors de nos expérimentations sont probablement sous-estimées. Les rendements en char calculés d'après ces teneurs sont alors surestimés, alors que les rendements calculés par pesée des solides sont sous-estimés.

En résumé, les deux méthodes exposées s'avèrent peu fiables et non concordantes. Nous avons donc cherché à établir une nouvelle méthode d'estimation du rendement en char.

2.2.4 Estimation du rendement en char par mesure de la teneur en matières volatiles résiduelles

Nous avons cherché à établir une corrélation entre le taux de Matières Volatiles Résiduelles¹⁶ (MVR) dans le char et le rendement massique de pyrolyse des PF. Dans ce but, nous avons réalisé une série d'expérimentations à l'échelle du laboratoire, grâce au réacteur Aligator (présenté au chapitre précédent).

Ce réacteur permet de produire des chars dans des conditions proches de celles rencontrées dans le réacteur CFiBR :

- introduction rapide des PF dans un réacteur à la température de pyrolyse visée,
- balayage du lit de solides par un gaz inerte préchauffé.

¹⁶ Taux de MVR mesurés selon la norme NF EN 1860-2.

La configuration du réacteur a été simplifiée par rapport à celle décrite dans le chapitre 3. Le schéma et le mode opératoire correspondant sont détaillés en Annexe D. Les PF utilisées ont été tamisées et la fraction < 8 mm a été utilisée, afin de pouvoir travailler avec une masse d'échantillon suffisante dans le réacteur (d.i. 26 mm). Des températures de pyrolyse comprises entre 400 et 700°C ont été testées afin de couvrir la gamme de températures étudiée lors des expérimentations sur le CFiBR. Les expériences ont été menées sur les deux types de PF ayant été testées lors des expérimentations sur le CFiBR, qui ont des compositions très proches (cf. 3.1.1).

Les rendements en char ont été calculés par pesée, sur base sèche. Les valeurs des rendements en char en fonction de la température de pyrolyse sont illustrées en Figure 59. Ces mesures regroupent des expériences avec des temps de séjour de 30 et 60 minutes sans distinction, car les différences mesurées n'étaient pas significatives. Dans ces conditions expérimentales, les rendements en char pour les PF 1 et 2 sont très proches.

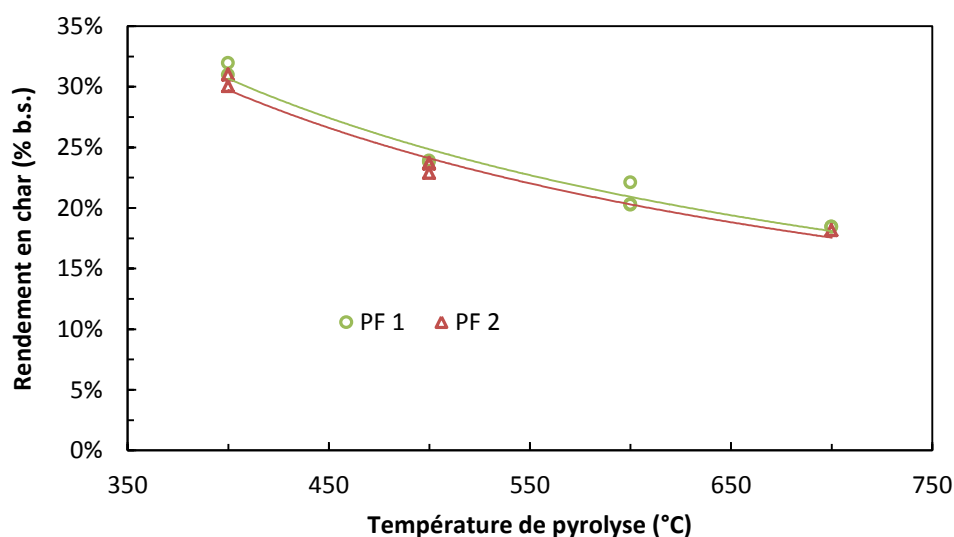


Figure 59 : Rendement en char en fonction de la température finale de pyrolyse dans le réacteur Aligator

La Figure 60 présente les rendements en char en fonction des taux de MVR mesurés. Pour les deux types de PF la relation entre les deux grandeurs est bien décrite par une régression linéaire, comme en attestent les coefficients de corrélation > 98 %. Le rendement en char peut donc être estimé simplement à partir de la mesure du taux de MVR.

Les deux corrélations ainsi obtenues divergent légèrement pour des faibles valeurs de MVR. Pour un taux de MVR de 5 %, l'écart des rendements obtenus en utilisant les deux corrélations est de 1,5 % seulement. Nous avons donc choisi d'utiliser une seule corrélation pour les deux types de PF, déterminée par régression linéaire sur tous les points expérimentaux présentés en Figure 60.

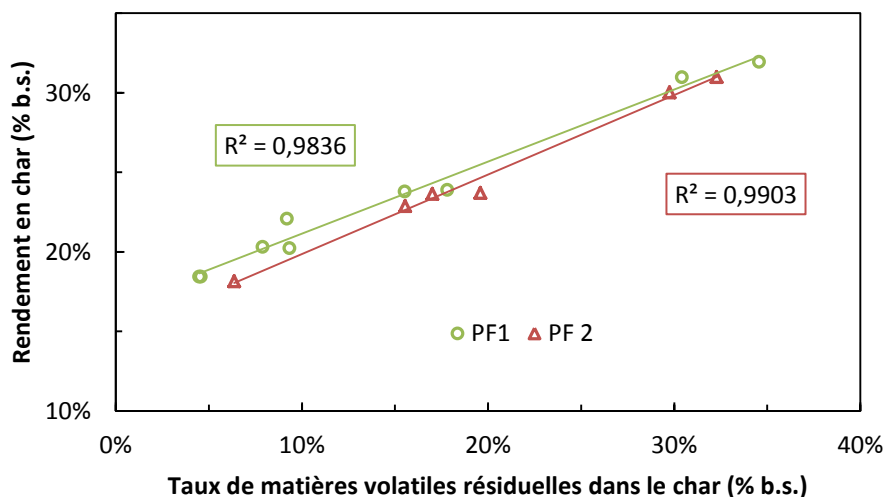


Figure 60 : Rendement en fonction du taux de MVR dans les chars produits sur Aligator

La corrélation liant le rendement massique et le taux de MVR des chars est donc :

$$\eta_{char} = (0,46 \pm 0,02)MVR + 0,16$$

Équation 28

Le coefficient de détermination associé est : $R^2 = 0,9764$.

Afin de pouvoir utiliser cette corrélation dans le cadre des expérimentations sur le CFiBR, nous avons vérifié que les taux de MVR mesurés sur les chars produits sur le CFiBR sont comparables à ceux obtenus sur Aligator à températures équivalentes (Figure 61). Pour les chars issus du CFiBR, il s'agit de la température maximale mesurée en T8 et T9 pendant les 30 minutes précédant la dernière extraction de l'échantillon de char concerné, et non la température moyenne. La teneur en MVR est en effet dépendante de la température maximale qu'a subie un échantillon.

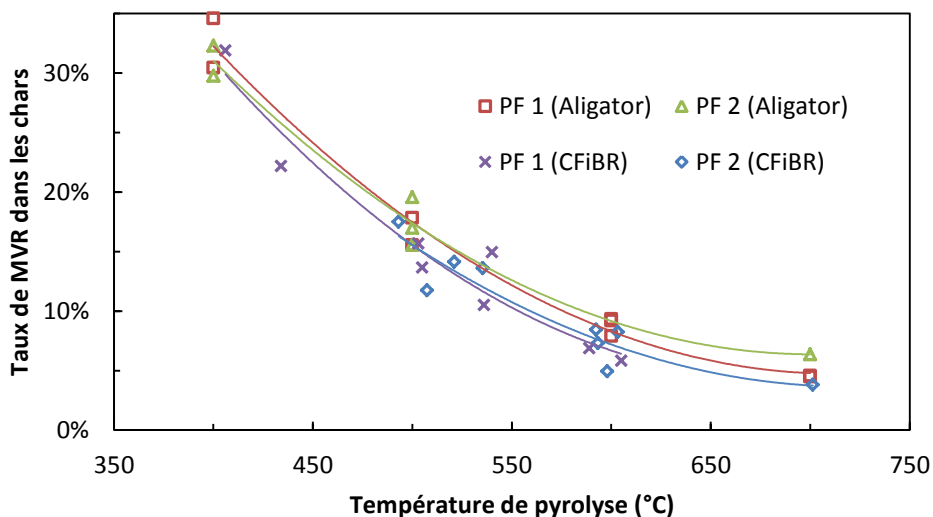


Figure 61 : Taux de MVR dans les chars produits sur Aligator et sur CFiBR

Les chars produits sur les deux installations ont des taux de MVR comparables à 5 % près sur la plage de température étudiée. Nous avons par conséquent fait le choix d'utiliser la corrélation liant le taux de MVR et le rendement massique (équation 28) pour estimer les rendements en char en sortie du CFiBR dans les résultats présentés par la suite.

3 Influence de la température de pyrolyse et de la hauteur de lit sur les répartitions et compositions des produits de pyrolyse

Dans un premier temps, les paramètres opératoires et leur influence sur les profils de température et les temps de séjour des produits de pyrolyse sont présentés. Ensuite, l'influence de ces paramètres opératoires sur les répartitions des produits de pyrolyse et leurs compositions est étudiée.

3.1 Conditions opératoires

3.1.1 Plaquettes forestières

Deux stocks de plaquettes forestières ont été utilisés lors des campagnes d'expériences menées sur le pilote (Tableau 14). Bien que provenant d'espèces de conifères différentes et originaires de régions distinctes, leurs propriétés sont très proches.

Tableau 14 : Caractéristiques des plaquettes forestières utilisées lors de cette étude

	PF 1	PF 2
<i>Origine</i>	Ardèche (2010)	Aveyron (2012)
<i>Essences</i>	Pin maritime	Epicéa, pin d'Alep, sapin
Analyse immédiate		
<i>Humidité (% b.h.)</i>	10-15 %	10-12 %
<i>Taux de cendres (% b.s.)</i>	0,4 %	0,15 – 0,5 %
<i>Taux de MVR (% b.s.)</i>	83,3 %	82,9 %
Analyse élémentaire (teneurs massiques, % b.s.)		
<i>C</i>	53,0 %	50,3 %
<i>H</i>	5,8 %	5,9 %
<i>N</i>	0,1 %	0,1 %
<i>O¹⁷</i>	40,7 %	43,3 %

¹⁷ La teneur en oxygène est en effet déduite des teneurs en cendres et autres éléments par différence selon :

$O = 100 - (C + N + H + \text{cendres})$ (où les teneurs sont exprimées en % massiques).

Les résultats présentés par la suite regroupent les expériences menées avec les deux types de plaquettes sans distinction. Nous n'avons pas observé de différences significatives entre ces deux types de PF sur l'ensemble des mesures effectuées lors de cette campagne d'expérimentations. Il faut cependant noter que si leurs taux de matières volatiles résiduelles respectifs sont très proches, leurs compositions élémentaires sont légèrement différentes : les PF 2 ont une teneur en carbone moindre, et une teneur en oxygène plus élevée. Le rapport O/C est donc de 0,768 pour les PF 1 et de 0,861 pour les PF 2.

3.1.2 Profils de températures dans le lit et température de pyrolyse

Il convient avant tout de définir la température de pyrolyse dans nos expérimentations. Deux exemples de profils de température dans le lit en régime stationnaire sont illustrés en Figure 62. La hauteur de lit est de 45 cm, la surface du lit était donc maintenue au niveau de T5. Les températures mesurées ont été moyennées sur 30 minutes et sont représentées avec l'écart-type correspondant en barre d'erreur.

Les PF subissent une montée en température rapide entre la surface du lit et T6, soit sur moins de 10 cm. Le gradient de température entre T6 et T9 est plus faible. La température en surface du lit (T5) est plus élevée car le thermocouple correspondant est en réalité la plupart du temps en dehors du lit : il mesure la température des fumées chaudes provenant des brûleurs (cf. 1.2.2). Cette valeur ne reflète donc pas celle de la surface du lit fixe.

Par la suite, la température de pyrolyse est définie comme la moyenne des valeurs mesurées en T6, T7, T8 et T9 et moyennées sur 30 minutes pour une hauteur de lit de 45 cm. Avec un lit de 25 cm de hauteur, la température de pyrolyse est la moyenne de T8 et T9, T7 étant le thermocouple servant au contrôle de la hauteur du lit.

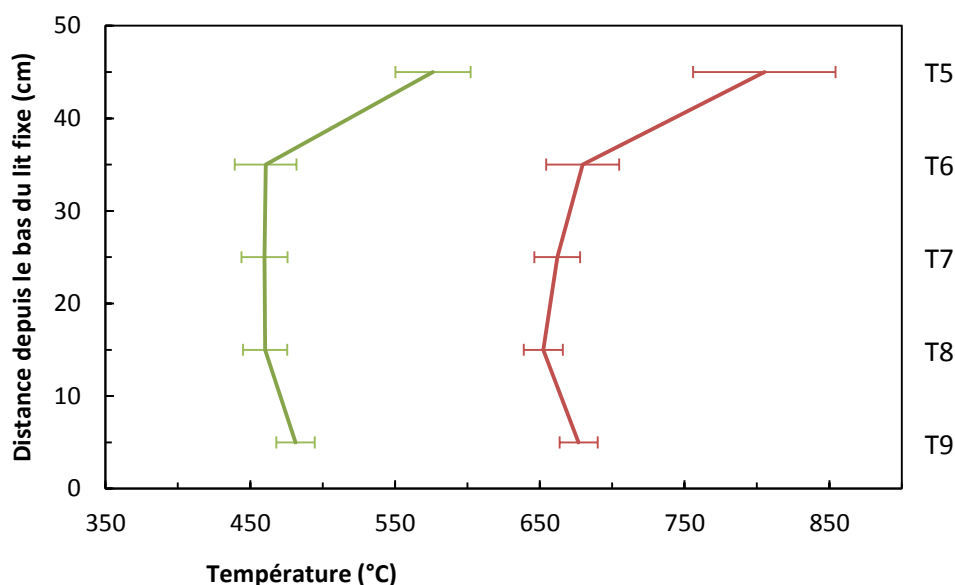


Figure 62 : Profils de températures dans le lit en régime stationnaire (moyennes sur 30 min)

3.1.3 Hauteur de lit et estimation des temps de séjour des solides et des gaz

Deux hauteurs de lit ont été étudiées dans le cadre de ces expériences, 25 et 45 cm. L'augmentation de la hauteur de lit résulte en l'augmentation des temps de séjour du char et des produits gazeux de pyrolyse dans le lit fixe. Le temps de séjour des solides (PF et char) dépend de leurs débits volumiques respectifs et de la hauteur de lit. Le temps de séjour des matières volatiles va également dépendre de la vitesse du gaz caloporteur et de la production de gaz dans le lit (séchage des PF, pyrolyse). L'estimation des temps de séjour des produits de pyrolyse fait donc l'objet d'une discussion dans les paragraphes suivants.

Temps de séjour des solides

Dans un réacteur cylindrique de volume $V_{réac}$ (m³) et de section S (m²), le temps de séjour τ (s) d'une tranche de ce volume est lié à sa vitesse v (m.s⁻¹) par :

$$\tau = \frac{V_{réac}}{Sv} \quad \text{Équation 29}$$

Si l'écoulement du lit dans le réacteur est de type piston et sa masse volumique constante, la vitesse de déplacement des particules est homogène sur la section et peut-être calculée selon :

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho S} \quad \text{Équation 30}$$

Où \dot{m} est le débit massique du lit (kg.s⁻¹) et ρ sa masse volumique apparente (kg.m⁻³).

La difficulté à laquelle nous sommes confrontés dans le cas de la pyrolyse de bois est que les propriétés du lit changent au cours de son écoulement dans le réacteur. La masse volumique apparente du lit change le long du réacteur en raison du dégagement des matières volatiles et du tassement. Or nous n'avons pas accès au profil de densité apparente du lit dans le CFiBR. La mesure expérimentale n'est pas réalisable, car elle nécessiterait un échantillonnage complet du lit, tranche par tranche. Dans notre cas, il faudrait pouvoir refroidir très rapidement le lit afin de stopper les réactions de pyrolyse en cours. L'inertie thermique du réacteur ne permet pas un tel refroidissement.

Nous n'avons accès qu'aux mesures de densités apparentes en vrac des PF d'une part et du char en sortie du réacteur et après refroidissement d'autre part. Dans le but d'estimer les temps de séjour, nous proposons de représenter le volume réactionnel ainsi :

- Un premier lit fixe de PF en phase de pyrolyse « active ». Les propriétés du solide évoluent depuis celles des PF sèches à celles du char. Cette évolution est supposée linéaire : les caractéristiques du solide (densité apparente et débit massique) sont donc la moyenne de celles des PF et du char.
- Un deuxième lit fixe de char en pyrolyse « passive ». Les réactions de pyrolyse sont achevées ; les propriétés du solide sont celles du char en sortie.

Plusieurs hypothèses sont nécessaires pour calculer les vitesses de déplacement des solides et les temps de séjour dans le réacteur :

- La durée de la pyrolyse « active » dépend de la température du gaz caloporteur, et donc de la température de pyrolyse finale. Nous nous appuyons sur les résultats obtenus sur le réacteur Aligator. Les vitesses de montée en température des particules sont assez proches dans les deux réacteurs. La durée de pyrolyse « active » dans le CFiBR correspond donc à celle de production des matières volatiles dans le réacteur Aligator.
- La densité apparente et le rendement en char dépendent également de la température de pyrolyse. Les valeurs utilisées sont celles mesurées en sortie du CFiBR.

Le Tableau 15 regroupe les grandeurs mesurées pour l'estimation des temps de séjour des solides dans nos conditions opératoires. Les masses volumiques (vrac) ont été mesurées en sortie du réacteur et sont probablement surestimées en raison du broyage lié à l'extraction du char.

Tableau 15 : Paramètres utilisés pour l'estimation des temps de séjour des solides dans le CFiBR

Température de pyrolyse (°C)	Durée de pyrolyse « active » (min)	Rendement en char (b.s.)	Masse volumique du char (g/l) ^a	Hauteur de la zone « active » (cm) ^b
400	20	30 %	140	12,4-19,5
500	15	25 %	120	9,4-14,8
600	10	21 %	100	6,4-10,1
700	5	18 %	80	3,3-5,2

^a D'après les mesures réalisées sur les chars en sortie du réacteur

^b Valeurs basse et haute correspondant à des débits respectifs de PF de 4 et 6 kg/h

Les résultats de cette estimation des temps de séjour des solides dans le réacteur CFiBR sont illustrés en Figure 63, pour deux hauteurs de lit et deux débits de PF entre 400 et 700°C. Dans l'ensemble des expériences présentées ici, les temps de séjour estimés des solides étaient compris entre 30 et 70 minutes environ.

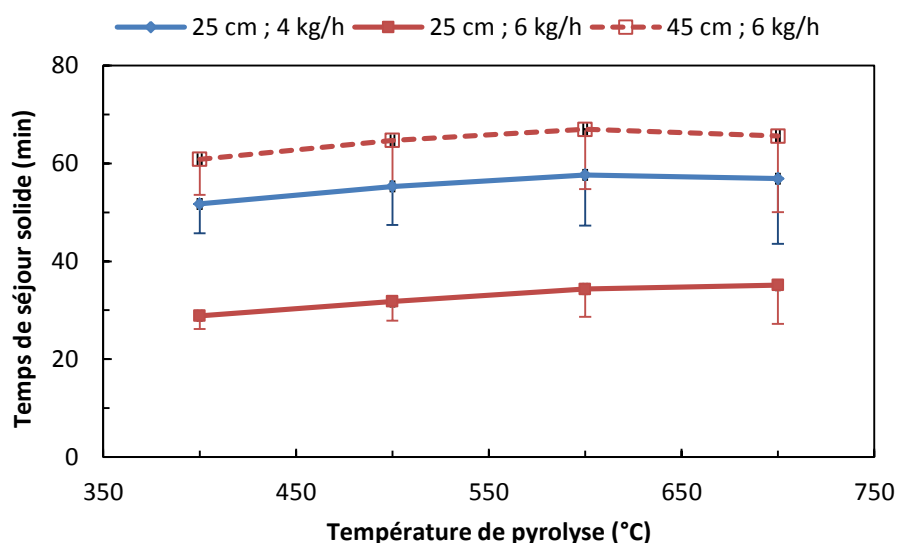


Figure 63 : Temps de séjours estimés pour les solides en fonction de la température de pyrolyse pour différentes conditions opératoires (barres d'erreur : masse volumique du char diminuée de 20 g/l)

L'augmentation du débit de PF de 4 à 6 kg/h entraîne une diminution du temps de séjour d'environ 70 % pour une hauteur de lit de 25 cm. Ce résultat est logique car la vitesse des solides augmente avec leur débit à hauteur de lit constante. L'augmentation de la hauteur de lit de 25 à 45 cm entraîne le doublement du temps de séjour, ce qui était également attendu.

En revanche, il est intéressant de constater que dans des conditions opératoires données, le temps de séjour des solides ne varie quasiment pas avec l'augmentation de la température de pyrolyse. En effet, une augmentation de la température entraîne une diminution du débit massique de char en raison de la plus grande conversion du solide. Cependant, la densité apparente de ce lit de char diminue elle aussi, si bien que le débit volumique du char reste à peu près constant. Nous avons représenté l'erreur réalisée si la masse volumique du char est surestimée de 20 g/l en raison du broyage.

Temps de séjour des matières volatiles

L'estimation du temps de séjour des matières volatiles dans le lit fixe est complexe. Le calcul est basé sur la connaissance du débit volumique des gaz dans le réacteur, qui regroupe les gaz issus des brûleurs, la vapeur d'eau provenant de l'humidité des PF et l'ensemble des vapeurs de pyrolyse.

Nous nous sommes basés sur les hypothèses suivantes :

- Le temps de séjour des gaz est calculé sur la hauteur de la zone « passive » du lit fixe. C'est en effet dans cette zone seulement que la totalité des vapeurs de pyrolyse circule. Cette hauteur dépend de la température moyenne de pyrolyse comme calculé pour le temps de séjour des solides. La valeur de la porosité interparticulaire du lit de char a été fixée à 0,55 [15, 96, 100].
- La valeur de la masse molaire moyenne des vapeurs condensables de pyrolyse a été considérée constante et égale à 150 g/mol (cf. chapitre 3).

Il est ainsi possible d'estimer la vitesse des gaz dans la zone « passive » du lit fixe. Les temps de séjour correspondants pour nos points expérimentaux (cf. résultats présentés par la suite) sont représentés en Figure 64. Pour une hauteur de lit de 25 cm, les temps de séjour dans le char sont de 0,2 à 0,4 s et varient peu avec la température de pyrolyse. L'augmentation de la vitesse des gaz due à la température plus élevée et au débit des brûleurs plus important est compensée par l'augmentation de la hauteur de la zone de pyrolyse « passive ».

Quand la hauteur de lit passe à 45 cm, les temps de séjour sont dans l'ensemble 2 à 3 fois plus importants. Ils diminuent de 0,8 à 0,4 s sur la plage de température étudiée. Ces temps de séjour estimés sont assez faibles, mais la variation engendrée par l'augmentation de la hauteur de lit devrait être suffisante pour observer l'effet du char sur le craquage des vapeurs de pyrolyse.

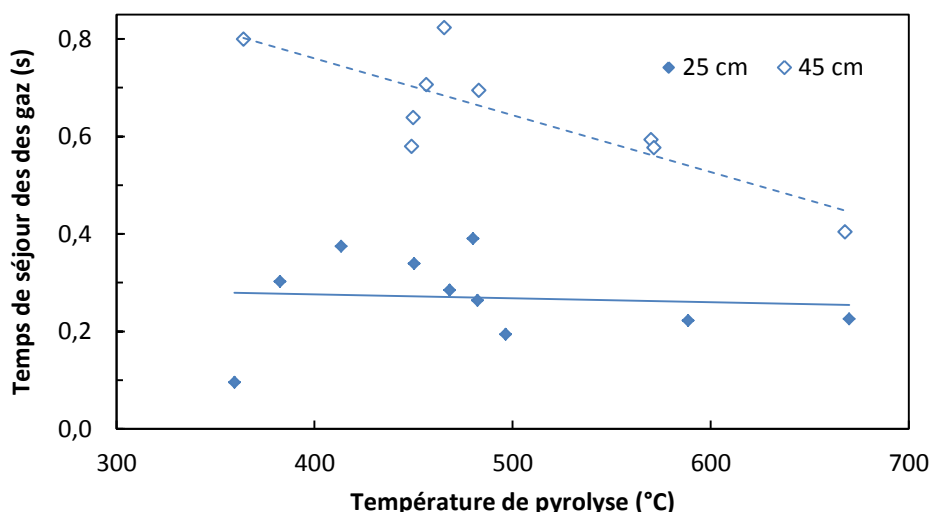


Figure 64 : Temps de séjour des gaz dans le lit fixe de char (zone « passive ») dans la plage de températures étudiée, pour deux hauteurs de lit

3.2 Les produits de la pyrolyse de PF en lit fixe continu

Nous présentons dans cette partie les résultats de l'étude paramétrique réalisée. Dans un premier temps, l'influence de la température sur la répartition entre char, condensables et gaz permanents est décrite. Ensuite, chacun de ces produits est analysé de manière détaillée. L'influence de la température et de la hauteur de lit sur les compositions des produits sera discutée, notamment au travers du rôle des réactions secondaires de craquage des vapeurs de pyrolyse.

Dans cette partie, les productions (ou rendements) de chaque produit sont exprimés en % massique du débit de PF sèches entrant, sauf indication contraire. Les bilans de matière pour l'ensemble de nos expériences sont compris entre 87 et 107 %, la plupart étant inférieurs à 100 %. La répétabilité des mesures de rendements en char et en gaz incondensables était très satisfaisante. Les écarts entre les différentes expériences sont donc principalement dus au manque de précision dans l'estimation des débits des produits condensables (cf. 2.3.1). Les rendements en produits condensables présentés par la suite ont donc été déduits afin que les bilans de matières soient égaux à 100 %. Le ratio eau de pyrolyse/huiles dans les condensables est conservé.

3.2.1 Répartition des produits de pyrolyse

L'impact de la température de pyrolyse sur la répartition en char, gaz et vapeurs condensables est illustré en Figure 65, pour une hauteur de lit de 25 cm. Les tendances observées sont analogues à celles observées dans d'autres types de réacteurs bien que les valeurs des rendements soient spécifiques à ce procédé.

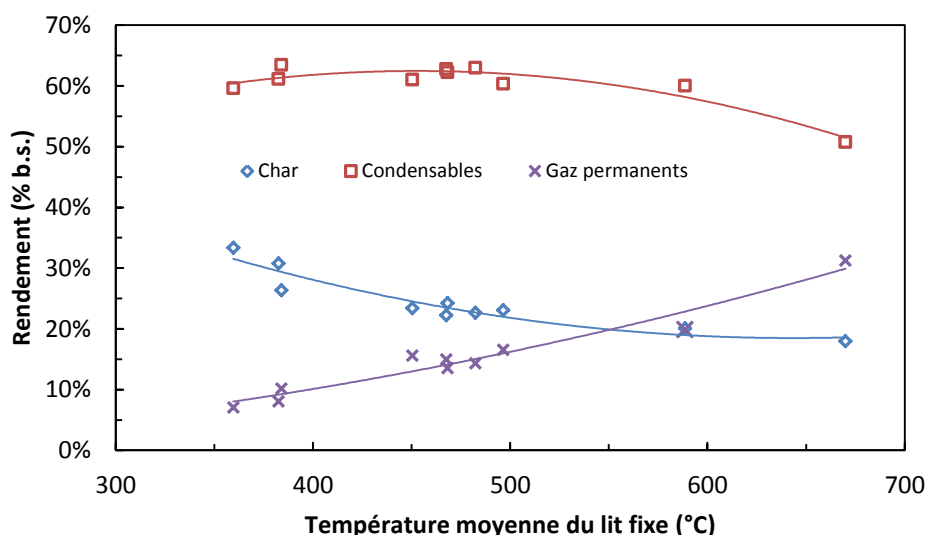


Figure 65 : Rendements massiques des produits de pyrolyse en fonction de la température de pyrolyse pour une hauteur de lit de 25 cm

En premier lieu, la production de char diminue rapidement entre 360 et 500°C, passant de 33 à 23 %. Au-delà de 500°C, cette diminution est moins marquée : 21 % à 590°C et 18 % à 670°C. Ces valeurs sont plus élevées que celles observées dans les procédés à lit fluidisé. C'est principalement en raison de la taille plus importante des particules dans notre cas, qui entraîne une montée en température plus lente. En revanche, elles sont comparables à celles observées par Fassinou et al. sur un pyrolyseur à vis au CIRAD [101].

La production de gaz permanents augmente régulièrement : entre 360 et 670°C, elle passe de 7 à 31 %. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans des procédés à lit fluidisé [12]. En revanche, elles sont nettement inférieures à celles obtenues sur le pyrolyseur à vis du CIRAD : ceci s'explique par les différences de temps de séjour des vapeurs de pyrolyse dans ces deux procédés. Il n'y a pas de gaz vecteur dans un réacteur à vis et les dimensions de ce dernier sont plus grandes que celles du CFiBR. Le temps de séjour des gaz est donc plus élevé dans un réacteur à vis, ce qui favorise les réactions de craquage des vapeurs produisant des gaz permanents.

Enfin, la production de condensables est comprise entre 60 et 65 % sur la plage 360-590°C. Il n'y a pas de pic de production autour de 500°C comme observé en procédés fluidisés. La production de condensables ne baisse qu'au-delà de 600°C pour atteindre 50 % à 670°C. Ceci s'explique par les temps de séjour des gaz très faibles dans nos conditions opératoires. En conséquence, les réactions secondaires de craquage des vapeurs de pyrolyse n'ont pas d'influence sur les rendements en composés condensables entre 500 et 600°C pour une hauteur de lit de 25 cm : ceci peut s'expliquer par les faibles temps de séjour des gaz dans le lit de char.

L'influence de la hauteur de lit sur la répartition des produits et les réactions secondaires de craquage sera discutée par la suite, lors de la présentation des analyses détaillées des différents produits de pyrolyse.

3.2.2 Caractéristiques des chars produits

Teneur en MVR et rendement massique

Dans nos conditions opératoires, les teneurs des chars en MVR diminuent de manière importante avec la température (Figure 66) : elles sont de l'ordre de 30 % à 360°C et deviennent inférieures à 10 % au-delà de 500°C et à 5 % à 670°C.

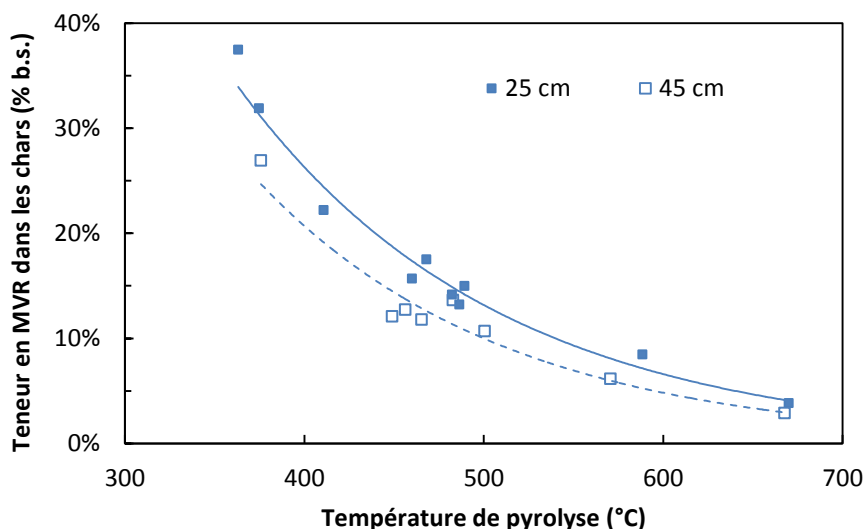


Figure 66 : Teneurs massiques en MVR dans les chars en fonction de la température de pyrolyse et de la hauteur de lit

L'augmentation de la hauteur de lit de 25 à 45 cm n'a pas un impact très important sur les teneurs en MVR mesurées. Les valeurs sont légèrement plus faibles pour les expérimentations à 45 cm de hauteur de lit ; cependant l'écart n'est que de 5 à 10 % pour les températures les plus basses et diminue avec l'augmentation de la température. L'augmentation du temps de séjour des solides n'a pas d'impact majeur sur les teneurs en MVR dans les chars produits en lit fixe continu.

Les rendements en char (Figure 67) suivent les mêmes tendances puisqu'ils sont déduits des mesures de MVR selon la méthode explicitée en 2.2.4. Les différences observées entre les deux hauteurs de lit (ainsi que l'incertitude liée au calcul par corrélation) ne sont pas significatives devant la dispersion des valeurs mesurées.

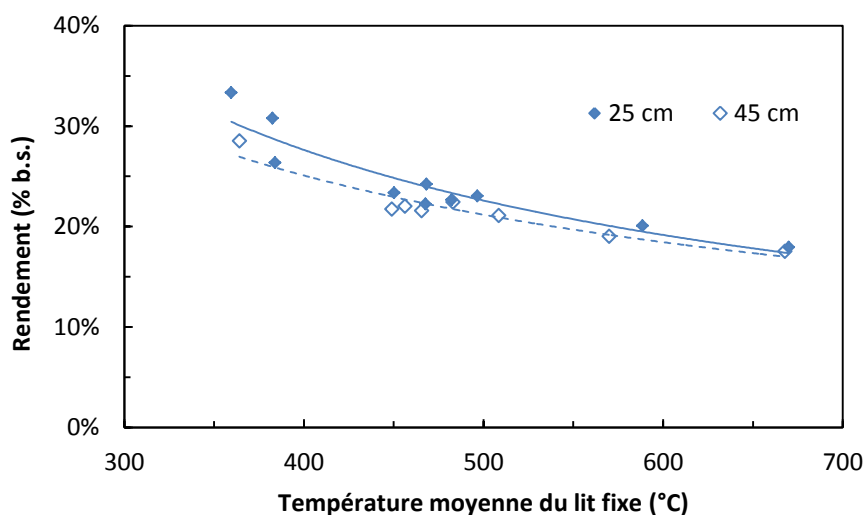


Figure 67 : Rendements en char en fonction de la température moyenne de pyrolyse

Composition élémentaire

Les teneurs massiques en C, H et O dans les chars sont présentées en Figure 68. Les valeurs mesurées pour des chars produits à 25 et 45 cm de hauteur de lit étant très proches, elles ne sont pas distinguées sur cette figure. Entre 360 et 670°C, la teneur en O passe de 15-20 % à moins de 5 % et celle de H de 4,5 à 2 %. Parallèlement, la teneur en C augmente de 75 à plus de 90 %. Cette augmentation est cohérente avec la diminution du rendement en char et se traduit par un enrichissement en C des chars.

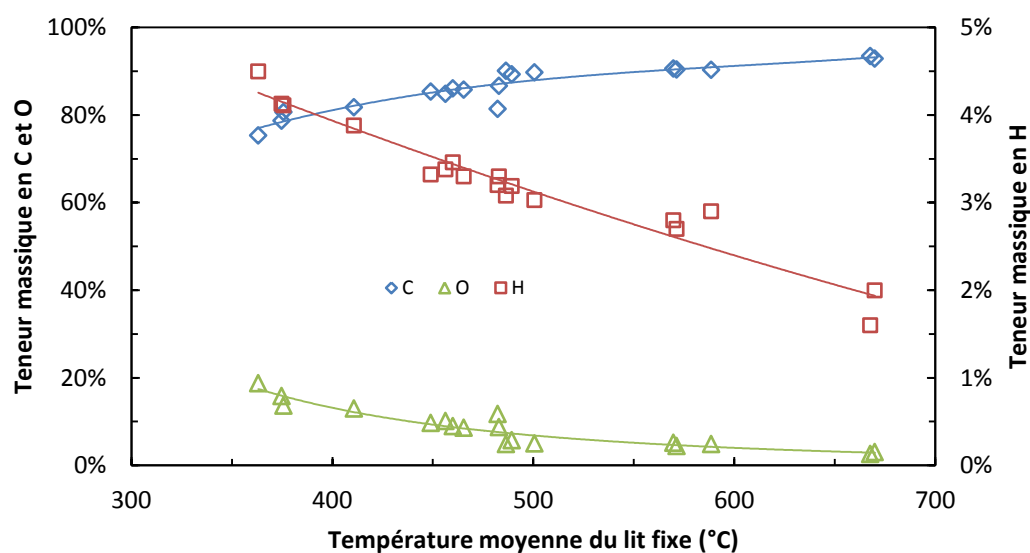


Figure 68 : Composition élémentaire des chars en fonction de la température de pyrolyse (C et O sur l'axe des ordonnées de gauche et H sur celui de droite)

Cet enrichissement en C confère au char des caractéristiques proches de celles des charbons minéraux : les chars produits aux plus hautes températures ont des ratios O/C proches de l'anhracite ($< 0,1$) mais leurs ratios H/C restent toutefois en-deçà de ceux couramment rencontrés dans les charbons minéraux (de l'ordre de 0,5, contre 0,05 ou moins dans notre cas). A noter que les caractéristiques de ces chars produits en lit fixe continu en font des combustibles intéressants pour le remplacement des charbons minéraux dans les procédés industriels tels que la sidérurgie [9].

3.2.3 Gaz permanents

La production globale de gaz permanents est illustrée en Figure 69 pour les deux hauteurs de lit étudiées. Jusqu'à 500°C, la différence de hauteur du lit fixe ne semble pas avoir une influence significative. Au-delà de 500°C la production de gaz permanents augmente avec la hauteur de lit : cette évolution est imputable au temps de séjour accru des vapeurs de pyrolyse dans le lit fixe (cf. 3.1.3) qui favorise les réactions de craquage.

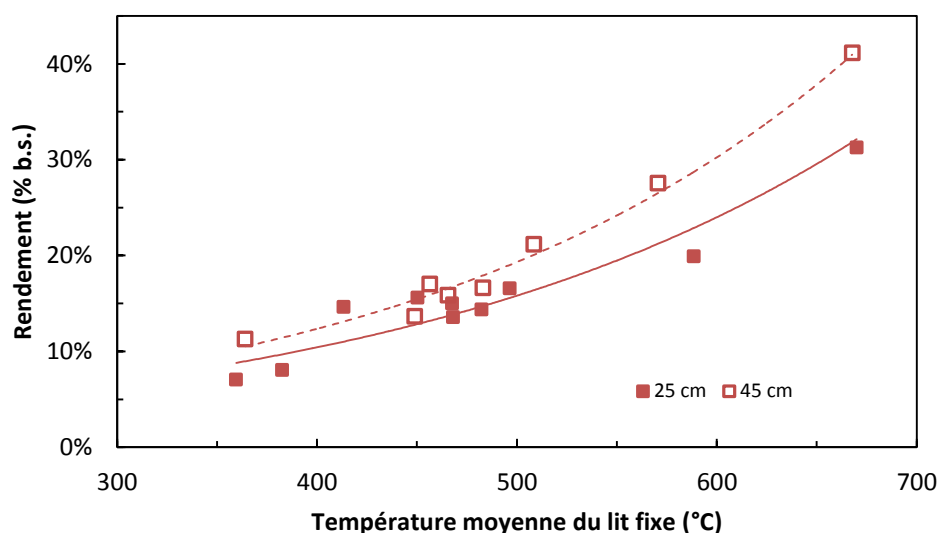


Figure 69 : Production de gaz permanents en fonction de la température de pyrolyse

Les compositions volumiques des gaz permanents sont représentées en Figure 70, pour différentes températures de pyrolyse et hauteurs de lit. Jusqu'à 450°C, les gaz sont principalement composés de CO et CO₂, à plus de 75 %. Au-delà de cette température, la part de CH₄ et de H₂ devient significative. Les proportions de CO et de CH₄ dans les gaz restent à peu près constantes à partir de 450°C, autour de 40 et 15 % respectivement. Parallèlement, la proportion de H₂ augmente avec la température alors que celle de CO₂ diminue constamment. Les proportions de C₂H₄ et C₂H₆ restent négligeables devant celles des autres gaz.

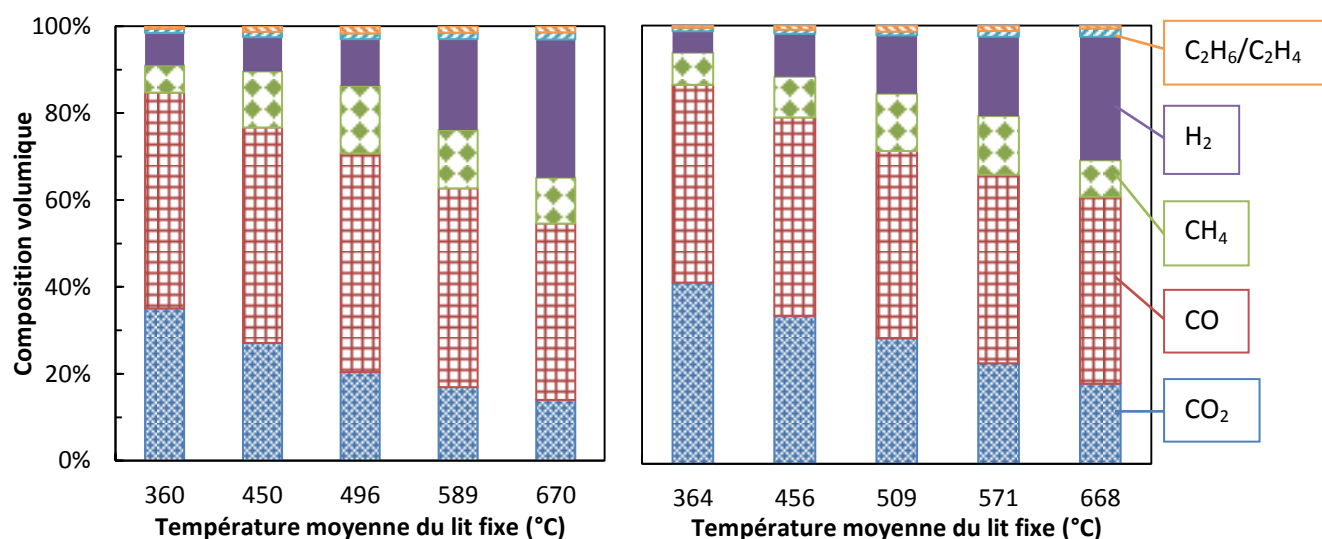


Figure 70 : Compositions volumiques des gaz de pyrolyse à différentes températures pour une hauteur de lit de 25 cm (gauche) et 45 cm (droite)

Les compositions sont similaires pour les deux hauteurs de lit étudiées. La principale différence est que la proportion de CO₂ est légèrement plus élevée et celle de H₂ légèrement plus faible pour un lit de 45 cm par rapport à un lit de 25 cm. Ces évolutions sont conformes à celles observées dans d'autres types de réacteurs où l'augmentation de la température entraîne une formation accrue de CO et H₂ principalement. Cependant, ces résultats ne reflètent pas vraiment les productions de chaque gaz car le débit total des gaz permanents augmente avec la température et la hauteur de lit (Figure 69). Nous avons donc illustré les productions massiques individuelles de CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ et C₂H₆ en % des PF sèches (Figure 71).

CO₂ et CO sont les principaux gaz produits sur la gamme de température étudiée, représentant jusqu'à 35 % de l'ensemble des produits à 670°C et 45 cm de hauteur de lit. L'évolution de la production avec la température et la hauteur de lit n'est pas la même pour tous les gaz. Pour une hauteur de lit de 25 cm, CO, H₂ et C₂H₄ les plus influencés par l'augmentation de la température de pyrolyse : leur production s'accélère au-delà de 550°C. En revanche, CO₂, CH₄ et C₂H₆ voient leur production augmenter linéairement avec la température de pyrolyse sur la plage étudiée. Ces tendances vont dans le sens des résultats déjà exposés dans la littérature. H₂, CO et C₂H₄ sont souvent considérés comme des indicateurs du craquage des vapeurs de pyrolyse en phase homogène ; ceci explique l'augmentation rapide de leur production aux températures de pyrolyse élevées.

L'augmentation de la hauteur de lit, et donc du temps de séjour des vapeurs au contact du char, provoque la production supplémentaire de gaz pour des températures supérieures à 500°C. Pour ce paramètre aussi, les différents gaz ne sont pas affectés de la même manière. Les productions de H₂, CH₄ et C₂H₆ ne sont pas affectées par l'augmentation du temps de séjour des vapeurs. En revanche, les productions de CO et de CO₂ augmentent de manière importante pour des températures supérieures à 500°C quand la hauteur de lit est augmentée. C'est le CO₂ qui est le plus influencé par la hauteur de lit : sa production double quasiment à 670°C entre 25 et 45 cm.

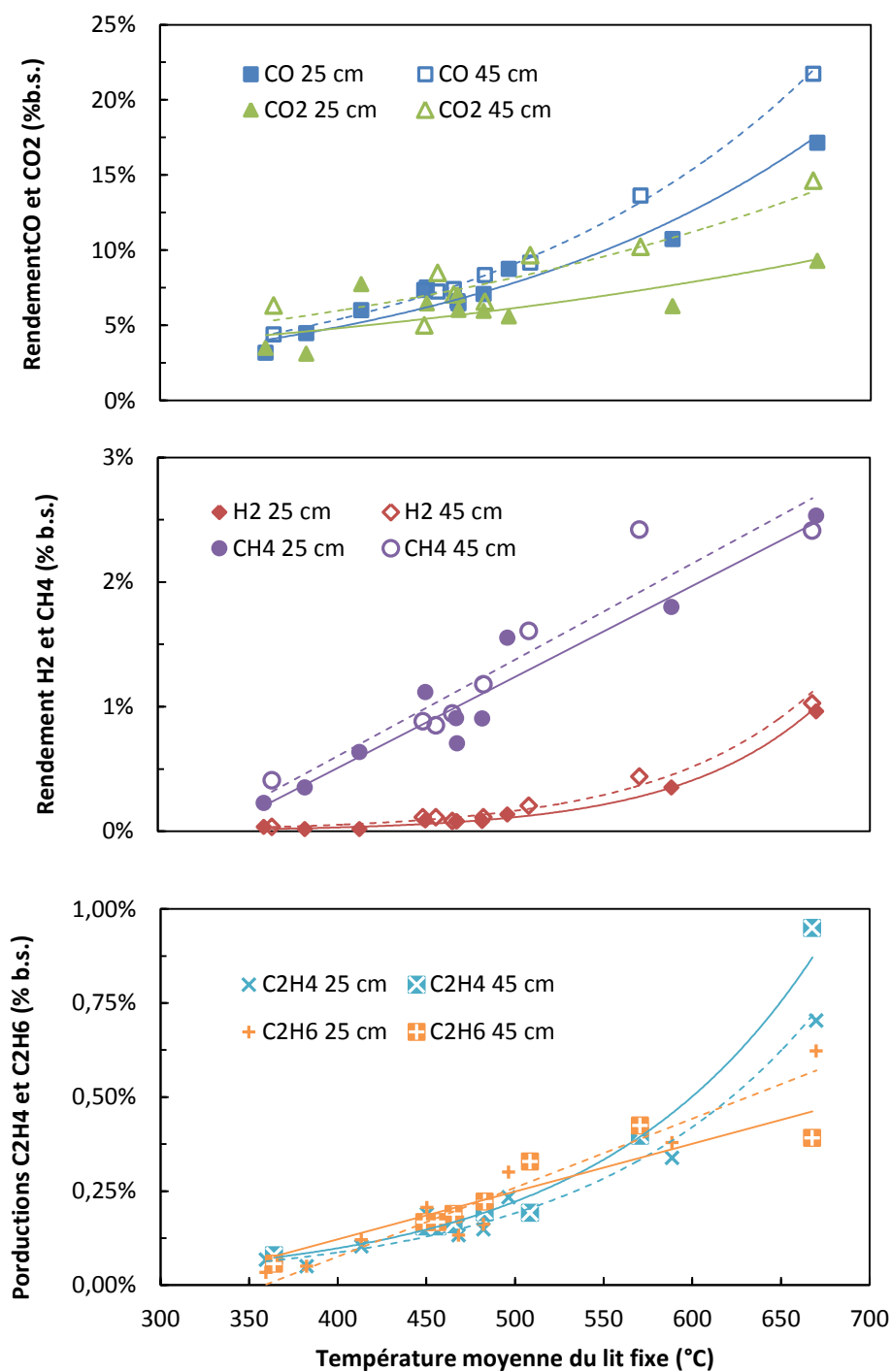


Figure 71 : Rendements massiques en gaz permanents

3.2.4 Composition des vapeurs condensables

Répartition entre eau de pyrolyse et composés organiques

Les vapeurs condensables récupérées dans les bulleurs de la ligne d'échantillonnage sont composées d'une grande variété de produits organiques et d'eau de pyrolyse, formés par les réactions de

décomposition du bois et des vapeurs primaires de pyrolyse. Les productions d'eau de pyrolyse et des composés organiques dans les conditions opératoires étudiées sont présentées en Figure 72.

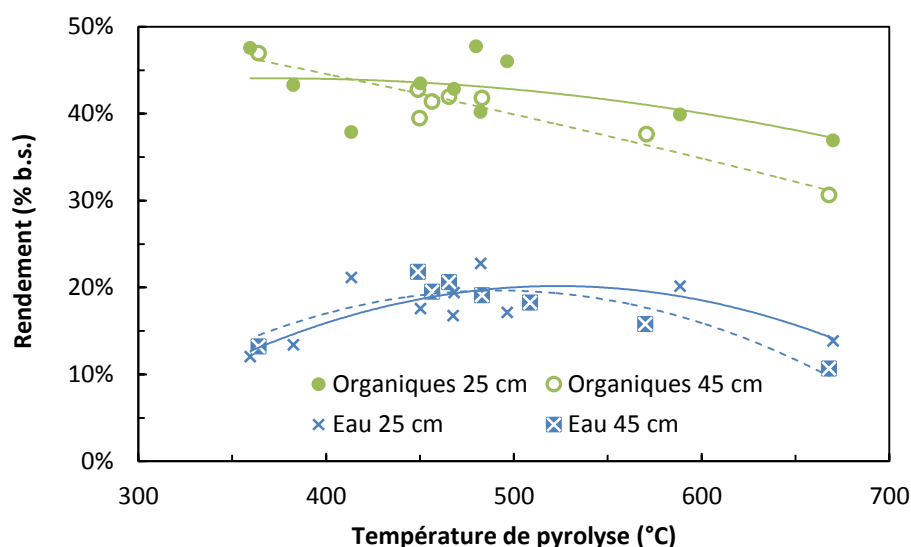


Figure 72 : Rendement en eau de pyrolyse et composés organiques

La production de composés organiques reste supérieure à 40 % jusqu'à 500°C. Au-delà de cette température, la quantité de composés organiques diminue : cette tendance est mieux marquée pour une hauteur de lit de 45 cm. Ces tendances sont cohérentes avec celles observées précédemment pour les gaz ; elles traduisent les phénomènes de craquage se produisant au sein du lit fixe et l'augmentation de leur influence avec une plus grande hauteur de lit.

La production d'eau de pyrolyse est constante entre 400 et 600°C pour les deux hauteurs de lit : elle représente environ 20 % de la masse de PF sèches à l'entrée du réacteur. Cette eau de pyrolyse représente entre 25 et 35 % en masse des condensables de pyrolyse totaux. En dessous de 400°C, la production d'eau de pyrolyse est plus faible : il semble donc qu'aux basses températures de pyrolyse, les réactions secondaires de condensation ou de déshydratation des composés primaires soient moins prépondérantes.

Au-dessus de 600°C, la production d'eau de pyrolyse diminue, particulièrement pour une hauteur de lit de 45 cm. Cette baisse peut s'expliquer par le fait que le char du lit fixe catalyse les réactions de réformage à la vapeur d'eau [102]. Cette diminution de la production d'eau de pyrolyse pourrait également être due à des réactions de vapo-gazéification ou de gaz à l'eau. Cependant, ces deux réactions produisent du H_2 , et nous n'avons pas observé d'augmentation de sa production avec la hauteur de lit.

Dans l'ensemble, ces données montrent une plus grande dispersion que les valeurs obtenues pour les gaz ou les chars. La méthode de calcul des débits de condensables est complexe et nécessite de connaître précisément les débits de vapeur d'eau provenant des brûleurs et de l'humidité des PF (cf. 2.1.3). Ces débits représentent 35 à 60 % du débit total de condensables selon les conditions

opératoires. Une erreur sur l'estimation de ces débits d'eau a donc des conséquences non négligeables sur le calcul des débits de produits condensables de pyrolyse.

Composition des condensables organiques

Les analyses GC-MS permettent de quantifier les concentrations de 64 composés organiques dans les condensats (la liste complète des composés quantifiables se trouve en Annexe B). La production des principaux composés organiques ainsi quantifiés est illustrée en Figure 73. La plupart des composés représentés font partie de la classe des goudrons primaires (composés oxygénés issus des réactions primaires de pyrolyse principalement). Les deux dernières séries de valeurs regroupent l'ensemble des composés phénoliques et aromatiques quantifiés, qui sont classés comme goudrons secondaires, issus du craquage des composés primaires. Nous n'avons pas représenté les contributions des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP, goudrons tertiaires), négligeables dans nos conditions opératoires.

Il n'est pas possible d'identifier et de quantifier toutes les molécules présentes dans les condensats de pyrolyse. En effet, leur nombre est trop important, et beaucoup d'entre elles se trouvent à l'état de traces. De plus, en raison de la ressemblance de nombre d'entre elles, il est probable que beaucoup de ces molécules soient co-éluées en sortie de la colonne du chromatographe, et donc difficilement identifiables.

Ainsi, pour les résultats présentés en Figure 73, l'analyse par GC-MS permet de quantifier entre 50 et 75 % des composés organiques présents dans les condensats. La quantification totale des composés organiques diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse ou de la hauteur de lit. Par exemple, la quantification des composés organiques dans les vapeurs condensables (i.e. eau de pyrolyse comprise) s'élève à 68 % pour l'échantillon obtenu à 380°C (pour un lit de 25 cm), contre 40 % pour celui obtenu à 670°C (pour un lit de 45 cm). Les composés organiques issus du craquage sont donc les plus difficiles à identifier.

Globalement, les principaux composés des huiles de pyrolyse sont le glycolaldéhyde (GA), l'hydroxypropanone (HP, ou acétol), l'acide acétique (AA) et le lévoglucosane (LG). Ces 4 composés constituent de l'ordre de 20 % de la masse de PF sèches entrantes dans le réacteur, soit environ 50 % des composés organiques des vapeurs de pyrolyse.

Ces résultats sont assez proches de ceux obtenus par Branca et al. [103] dans une étude sur la composition des huiles de pyrolyse dite « conventionnelle », c'est-à-dire de pyrolyse de particules de bois en chauffe relativement lente (par rapport à des procédés de pyrolyse rapide). Les auteurs ont également identifié les 4 composés cités ci-dessus comme étant les composés majoritaires produits lors de la pyrolyse de hêtre dans un dispositif au fonctionnement proche de celui du réacteur Aligator. Cependant, dans leur étude, ces 4 composés ne représentent que 7 à 10 % de la masse initiale de bois sec, soit deux fois moins que ce que nous avons observé. Il reste donc difficile de comparer nos résultats détaillés à ceux de la littérature, tant la diversité des équipements et des biomasses employés est grande et induit des différences dans les compositions des condensables.

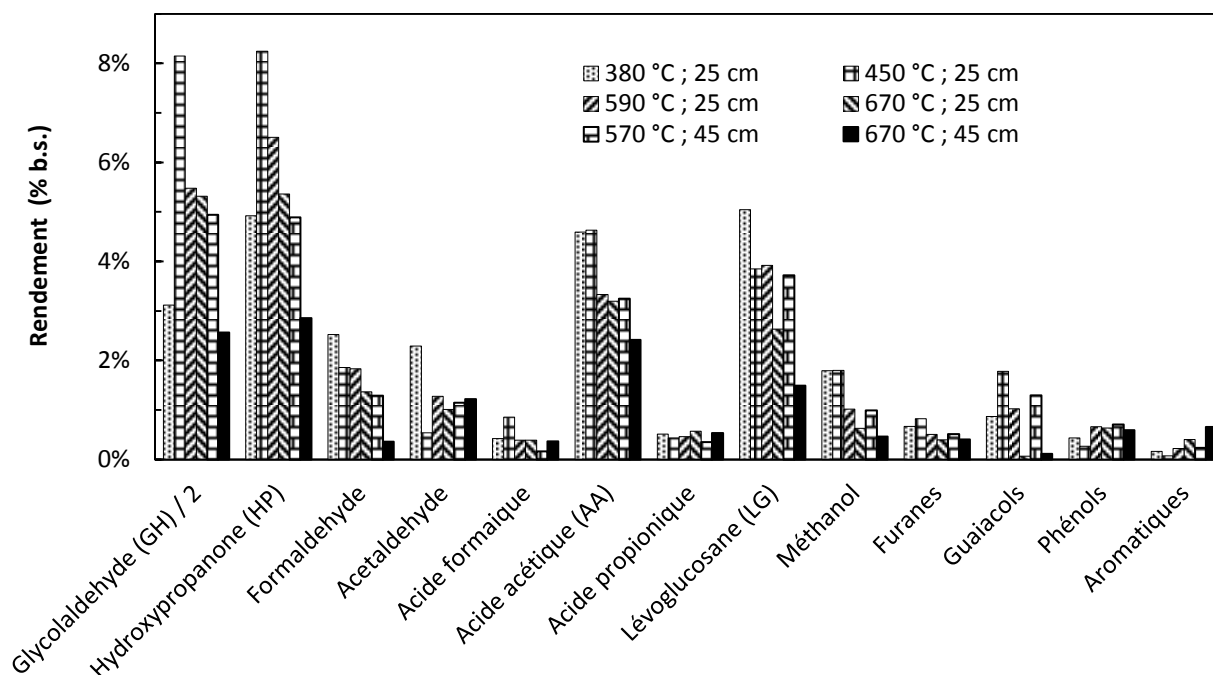


Figure 73 : Rendement massique des principaux composés primaires et secondaires pour différentes températures de pyrolyse et hauteurs de lit¹⁸

Influence de la température sur le craquage thermique et la composition des huiles de pyrolyse

Sur la Figure 73, les 4 premières barres de chaque série correspondent aux productions des composés des huiles de pyrolyse pour une hauteur de lit de 25 cm à des températures de 380, 450, 590 et 670°C respectivement. La production de la plupart des composés primaires diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse, signe que des réactions de craquage se produisent à partir d'environ 400°C, toutefois sans affecter le rendement massique global en vapeurs condensables.

Seuls le GA et le HP montrent un pic de production à 450°C. La production de ces composés est liée à la décomposition de la cellulose et à la production de lévoglucosane. Il n'est cependant pas clair si ces composés sont issus de la décomposition secondaire du LG [38] ou d'une compétition avec la formation de ce dernier en fonction de la température [39, 104]. Dans les deux cas, une augmentation de la température de pyrolyse résulte en une diminution de la production de LG au profit de celle de GA et HP, ce qui correspond à nos observations entre 360 et 450°C.

Tous les composés analysés ici n'ont pas la même réactivité vis-à-vis du craquage : de grandes quantités de GA et HP sont encore présentes dans les condensats à 670°C. A cette même température, seuls les composés de la famille des guaiacols ont presque complètement disparu. De plus, les acides carboxyliques (principalement AA, mais aussi l'acide propionique) semblent peu

¹⁸ Les valeurs de la première catégorie (production de glycolaldéhyde) ont été divisées par 2 pour une meilleure lisibilité du graphique.

sensibles au seul craquage thermique à ces températures, ce qui est en accord avec les résultats de Morf et al. sur le craquage des huiles de pyrolyse à haute température [51].

Dans tous les échantillons produits avec une hauteur de lit de 25 cm, les composés primaires constituaient plus de 95 % du total des molécules identifiées. Autrement dit, les productions des composés secondaires ne sont pas importantes dans nos conditions opératoires : elles restent inférieures à 1 % pour les conditions les plus sévères étudiées ici.

Il est intéressant de remarquer que la composition des condensables que nous avons déterminée est assez différente des compositions des bio-huiles produites dans des procédés fluidisés. Il n'existe pas de composition « standard » d'huiles de pyrolyse, en raison de la diversité des équipements et biomasses employées. Cependant, les analyses rapportées dans la littérature montrent souvent des bio-huiles composées d'une majorité de dérivés de la lignine (phénols, guaïacols, catechols)[105, 106].

Influence de la hauteur de lit de char sur le craquage des huiles de pyrolyse

Sur la Figure 73, les deux dernières barres de chaque catégorie représentent les productions de composés organiques à 570 et 670°C pour une hauteur de lit de 45 cm. Pour une température de 670°C, l'augmentation de la hauteur de lit résulte en une baisse notable de production de GA, HP, AA et LG, mais aussi de formaldéhyde : à cette température, le rôle de la hauteur du lit fixe sur les phénomènes de craquage est clairement observable. Dans l'ensemble, les productions à 590°C et 25 cm ou 570°C et 45 cm sont assez similaires.

Il est généralement admis que les composés organiques issus de la pyrolyse du bois subissent une maturation quand ils sont soumis à des températures supérieures à 500°C. Cela se traduit par un changement dans leur composition : les composés secondaires (familles des phénols et des aromatiques simples) représentant une part croissante des condensables et sont majoritaires pour des températures de craquage de l'ordre de 700°C, d'après le schéma global décrit par Milne et Evans [57].

Dans notre étude, très peu de composés secondaires sont détectés, ils restent donc largement minoritaires dans les huiles produites en lit fixe continu. La maturation des vapeurs de pyrolyse en goudrons secondaires n'est pas prépondérante dans nos conditions opératoires. Cependant, le craquage des composés primaires, notamment ceux évoqués ci-dessus, est favorisé quand la hauteur de lit est plus importante. Il y a donc une activité catalytique du lit de char sur le craquage des vapeurs primaires de pyrolyse. Ces observations corroborent celles faites sur les productions de gaz (cf. 3.2.3).

3.3 Bilan élémentaire

Les analyses élémentaires réalisées sur les PF et les produits de pyrolyse permettent de réaliser un bilan de matière sur les principaux éléments les constituant : le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Ces analyses sont utilisées pour calculer la répartition énergétique entre les produits de pyrolyse.

3.3.1 Bilan élémentaire : répartition de C, H et O dans les produits

Les teneurs en C, O et H du char et des gaz sont obtenus d'après les analyses élémentaires du char et la composition des gaz de pyrolyse respectivement. Les teneurs en C, O et H des huiles de pyrolyse sont ensuite déterminées par différence, de sorte que chaque bilan élémentaire boucle selon l'équation suivante :

$$X_{PF} = \sum_i X_i \eta_i \quad \text{Équation 31}$$

Où X_i est la teneur en élément X dans le produit i et η_i est le rendement de ce produit dans les conditions opératoires considérées. La répartition Y_X^i de l'élément X dans le produit i est exprimée selon :

$$Y_X^i = \frac{X_i \eta_i}{X_{PF}} \quad \text{Équation 32}$$

L'analyse directe de la composition élémentaire des échantillons d'huiles de pyrolyse n'est pas possible en raison de leur trop grande dilution dans l'isopropanol. La détermination de leur composition élémentaire grâce à leur composition chimique est également trop imprécise car 25 à 50 % de la masse des huiles n'est pas identifiée.

Les répartitions de C, O et H dans les produits de pyrolyse sont représentées Figure 74, 76 et 77 respectivement.

Répartition du carbone

La répartition du carbone dans les produits est plus influencée par la température de pyrolyse que par la hauteur du lit fixe dans nos conditions opératoires (Figure 74). Dans l'ensemble, plus la température augmente et moins le carbone initialement présent dans les PF reste dans le char.

- De 360 à 500°C, la répartition du C dans les gaz augmente au détriment de celle dans le char.
- Au-delà de 500°C, la répartition du C dans les gaz augmente encore, mais principalement au détriment des condensables.

Cette tendance est similaire pour les deux hauteurs de lit. Cependant, avec un lit de 45 cm, la part de carbone dans le char est 3 à 4 % inférieure à celle mesurée pour un lit de 25 cm. Cette différence est due à l'augmentation du temps de séjour, résultant en une pyrolyse plus complète du char.

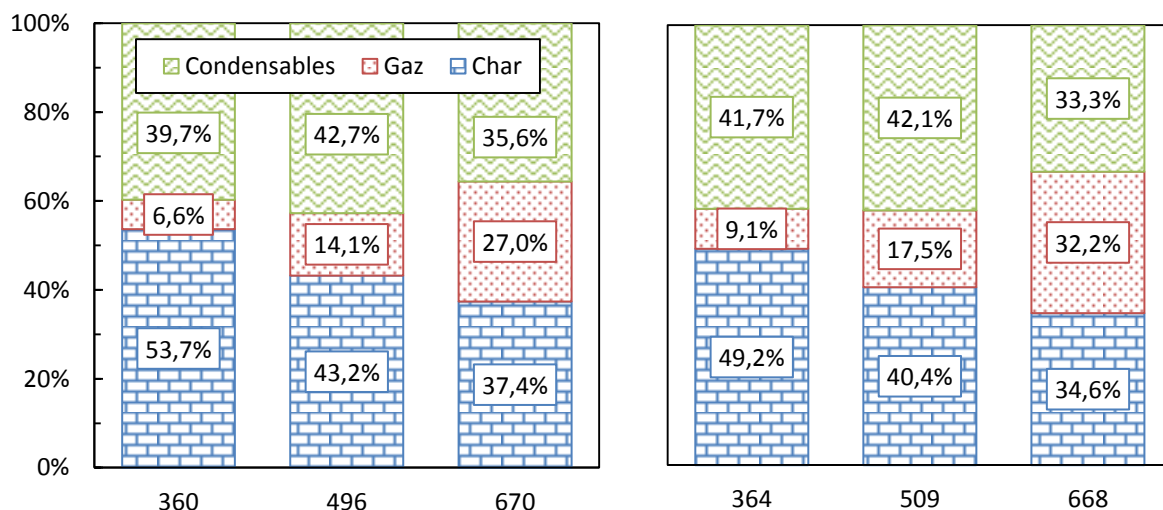


Figure 74 : Répartition du carbone des PF dans les produits de pyrolyse à trois températures pour un lit de 25 cm (gauche) et 45 cm (droite)

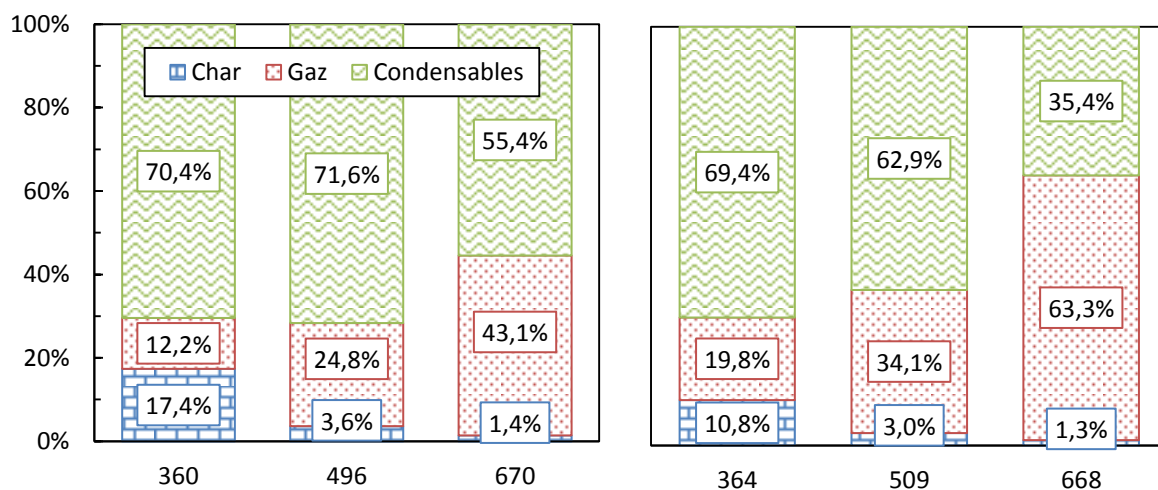


Figure 75 : Répartition de l'oxygène des PF dans les produits de pyrolyse à trois températures pour un lit de 25 cm (gauche) et 45 cm (droite)

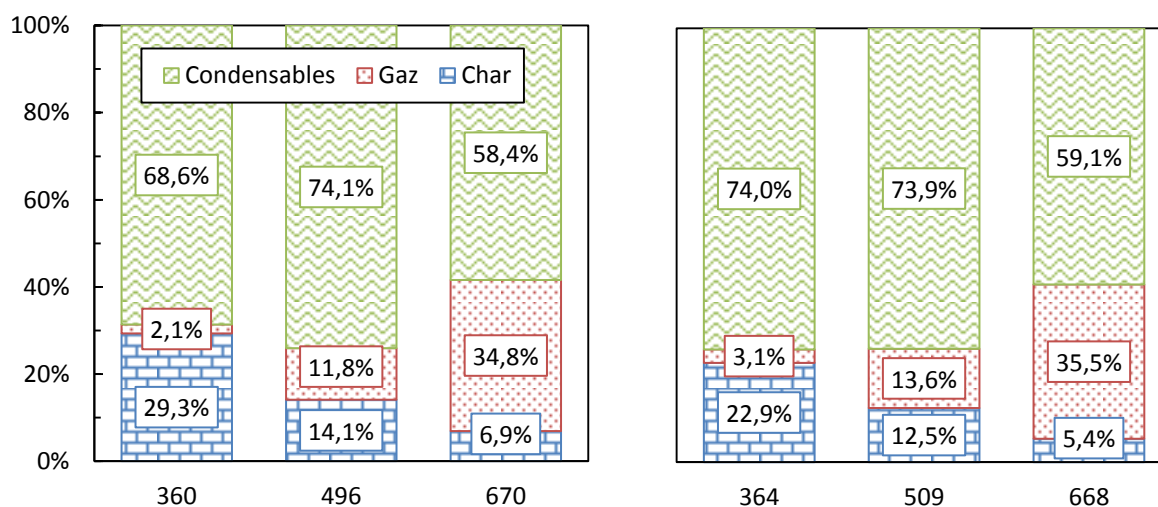


Figure 76 : Répartition de l'hydrogène des PF dans les produits de pyrolyse à trois températures pour un lit de 25 cm (gauche) et 45 cm (droite)

Répartition de l'oxygène

L'oxygène se répartit principalement entre les huiles et les gaz permanents, il en reste très peu dans le char au-delà de 500°C (Figure 75). De plus, l'augmentation de la température entraîne un changement dans la répartition de l'oxygène, des condensables vers les gaz permanents en raison des réactions de craquage thermique produisant du CO au-delà de 500°C.

L'augmentation de la hauteur de lit fixe accentue ce changement de répartition car les réactions de craquage, produisant une grande quantité de CO et de CO₂, sont alors favorisées. Dans les conditions de pyrolyse les plus sévères étudiées ici (670°C et 45 cm de hauteur de lit), plus de 63 % de l'oxygène des PF est retrouvé dans les gaz permanents contre 43 % pour une hauteur de lit inférieure. La hauteur de lit a donc un fort impact sur la répartition de l'oxygène dans les produits, même pour des temps de séjour des vapeurs inférieurs à la seconde (cf. 3.1.3).

Répartition de l'hydrogène

L'hydrogène se répartit principalement entre le char et les huiles en dessous de 500°C, et entre les gaz et les huiles au-delà de cette température. L'augmentation de la part d'hydrogène dans les gaz à haute température est principalement due aux réactions secondaires de craquage thermique (en phase homogène) des vapeurs de pyrolyse, produisant notamment du H₂. L'augmentation de la hauteur de lit ne modifie pas la répartition de l'hydrogène entre les produits de pyrolyse.

3.3.2 Composition molaire du char et des huiles produites en lit fixe continu

Les analyses élémentaires et la connaissance des rendements massiques des produits de pyrolyse permettent de déterminer les compositions molaires du char et des huiles. Ces données sont rassemblées dans le Tableau 16 pour les conditions expérimentales particulières exposées en 3.3.1.

Tableau 16 : Composition molaire des produits de pyrolyse pour différentes conditions opératoires

	Char			Huiles		
	360°C	500°C	670°C	360°C	500°C	670°C
25 cm	C ₆ H _{4,3} O _{1,1}	C ₆ H _{2,6} O _{0,3}	C ₆ H _{2,3} O _{0,2}	C ₆ H _{9,5} O _{4,1}	C ₆ H _{8,1} O ₃	C ₆ H _{8,3} O _{3,3}
45 cm	C ₆ H _{3,7} O _{0,8}	C ₆ H _{2,4} O _{0,3}	C ₆ H _{1,2} O _{0,1}	C ₆ H _{9,7} O _{3,6}	C ₆ H _{7,9} O _{2,2}	C ₆ H ₃ O _{1,7}

Comme c'est le généralement le cas pour les huiles produites en procédés de pyrolyse rapide, la composition des huiles est proche de celle du bois (souvent considérée comme étant C₆H₉O₄) à 360 et 500°C pour les deux hauteurs de lit. En revanche, lorsque la température augmente les huiles sont nettement plus riches en carbone.

3.3.3 Répartition de l'énergie des PF

On définit ici le Contenu Énergétique (CE) d'un produit de pyrolyse comme étant la part dans ce produit de l'énergie initialement présente dans les PF. Le CE est calculé selon :

$$CE_i = 100 \frac{PCI_i \eta_i}{PCI_{PF}} \quad \text{Équation 33}$$

Le PCI des gaz de pyrolyse est calculé à partir du PCI et de la concentration de chaque espèce. Les PCI du char et des huiles de pyrolyse (MJ/kg) sont calculés selon la corrélation déterminée par Channiwala et Parikh, validée pour une large gamme de bio-combustibles [107] :

$$PCI = 0,3491C + 1,1783H - 0,1043O - 0,0151N - 0,0211A - 0,225 \times 9H \quad \text{Équation 34}$$

Où les teneurs élémentaires (C, H, N et O) sont exprimées en % massiques sur base sèche et A est la teneur en cendres.

Le PCI des PF 1 est de 19,9 MJ/kg et celui des PF 2 de 18,8 MJ/kg sur base sèche (également calculés d'après la corrélation ci-dessus). Ces différences sont dues aux écarts dans leurs compositions élémentaires respectives. La Figure 77 représente la répartition du CE des PF dans les produits de pyrolyse en fonction de la température pour les deux hauteurs de lit testées.

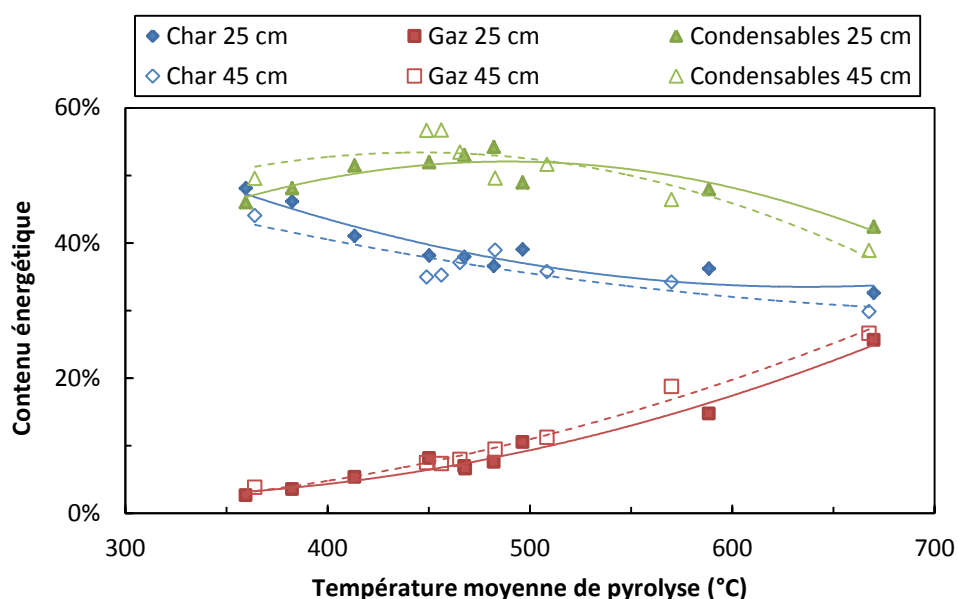


Figure 77 : Répartition du contenu énergétique initial des PF entre les produits de pyrolyse en fonction des conditions opératoires

Le CE du char diminue avec la température : il passe d'environ 45 % de l'énergie entrante en dessous de 400°C à 30 % à 670°C. Bien que plus riche en carbone à plus haute température, la diminution de son rendement entraîne cette baisse.

Le CE des gaz permanents augmente régulièrement avec la température, passant de 3 à 27 % entre 360 et 670°C, car des gaz combustibles sont produits par les réactions de pyrolyse et de craquage des vapeurs. L'augmentation de la hauteur du lit fixe ne modifie pas leur contenu énergétique de manière importante car elle résulte surtout en une production accrue de CO₂ dans nos conditions opératoires.

Le CE des huiles de pyrolyse baisse en conséquence, principalement en raison de la diminution de leur rendement global avec l'augmentation de la température.

En conclusion, dans la gamme de conditions opératoires étudiées ici, la température de pyrolyse a un rôle beaucoup plus important que la hauteur de lit en ce qui concerne la répartition du contenu énergétique initial des PF entre les produits de pyrolyse.

4 Conclusion

Cette étude expérimentale de la pyrolyse de bois en lit fixe continu a nécessité des adaptations conséquentes du pilote CFiBR. Des méthodes d'échantillonnage et d'analyses ont été développées. En particulier, l'échantillonnage des produits gazeux a nécessité l'adaptation du *tar protocol* aux spécificités de nos expérimentations. Il ressort de ces travaux que les débits de vapeurs condensables et d'eau de pyrolyse sont délicats à estimer à notre échelle expérimentale. L'analyse de ces vapeurs condensables permet d'identifier et de quantifier jusqu'à 75 % du total des produits condensables secs. Une méthode d'estimation des rendements en char d'après sa teneur en matières volatiles résiduelles a aussi été développée et validée.

Une étude paramétrique a été menée pour caractériser l'influence de la température et de la hauteur de lit sur les produits de la pyrolyse. Une plage de températures représentatives des conditions opératoires industrielles (350 – 670°C) a été étudiée.

La température a un impact très important sur la qualité du char produit en lit fixe continu. En particulier, le taux de matières volatiles résiduelles dans les chars passe de plus de 30 % à 360°C à moins de 5 % à 670°C. En revanche, l'augmentation de la hauteur de lit (de 25 à 45 cm), et donc du temps de séjour du char, n'a que peu d'influence sur ses propriétés. Le contenu énergétique du char varie peu avec la température de pyrolyse et la hauteur de lit.

La température de pyrolyse joue également un rôle important sur les compositions des produits condensables et des gaz permanents en sortie du réacteur. Au-delà de 450°C, la production de gaz permanents augmente aux dépens de celle des huiles de pyrolyse, en raison des réactions secondaires de craquage des vapeurs organiques. Ces réactions secondaires ont également pour conséquence de modifier la répartition énergétique dans les produits : la production importante de CO et H₂ qui en résulte fait augmenter le pouvoir calorifique des gaz permanents. En revanche, l'augmentation de la hauteur de lit de 25 à 45 cm ne modifie pas significativement cette répartition énergétique.

La principale conséquence de l'augmentation de la hauteur de lit est une teneur en oxygène plus importante dans les gaz permanents : un temps de séjour des vapeurs de pyrolyse plus élevé favorise

les réactions de craquage. Comme nous l'avons observé à l'échelle laboratoire (chapitre 3), ces réactions de craquage en présence de char produisent de grandes quantités de CO et de CO₂, responsables du changement de répartition de l'oxygène entre les produits.

Chapitre 5

Pyrolyse de plaquettes forestières en lit fixe continu : fonctionnement autothermique

Introduction

Le procédé de gazéification étagée NOTAR[®] est opéré de manière autothermique : il n'a besoin d'aucun apport extérieur d'énergie. Les étapes de pyrolyse et de gazéification fonctionnent chacune de manière indépendante et autothermique. Pour la pyrolyse, l'énergie nécessaire aux différentes réactions est apportée par des réactions d'oxydation au sein du réacteur, grâce à l'introduction d'air.

Il n'existe pas de données expérimentales sur ce type de réacteur dans la littérature à notre connaissance. De plus, les installations industrielles ne permettent pas d'obtenir des informations précises quant au comportement du lit fixe, car l'échantillonnage des produits n'y est pas possible. Nous ne disposons donc pas d'informations détaillées sur le fonctionnement du pyrolyseur en mode autothermique. Il s'agit d'un réacteur à co-courant descendant : les flux de bois et de gaz s'écoulent dans la même direction ; l'écoulement des solides est gravitaire. De plus, il y a un gradient axial de températures au sein du lit fixe : le bois et l'air entrants sont à température ambiante en surface du lit et des températures élevées sont atteintes dans la partie basse du lit.

Cette configuration est analogue à celle du *reverse smoldering* décrite dans le chapitre 2 : des réactions d'oxydation se produisent au sein du lit de particules et entraînent l'existence d'un fort gradient de température. Le premier objectif de nos expérimentations était de parvenir à maintenir un régime stationnaire de pyrolyse autothermique dans le CFiBR.

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps le protocole opératoire mis au point afin de reproduire les conditions expérimentales régnant dans le pyrolyseur à lit fixe du réacteur NOTAR[®]. Ensuite, nous décrirons l'impact du fonctionnement autothermique sur les produits de la pyrolyse et l'influence des conditions opératoires ou des paramètres de fonctionnement. Les résultats seront comparés à ceux présentés dans le chapitre précédent afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans le procédé.

1 Description du fonctionnement autothermique

1.1 Adaptation du dispositif et de la procédure expérimentale

Lors des premiers essais de pyrolyse autothermique, nous nous sommes basés sur le fonctionnement allothermique du réacteur décrit précédemment. En cours d'expérimentation, le débit de propane était coupé et seul de l'air était injecté par les brûleurs. Ce mode de démarrage du procédé autothermique permet d'atteindre des températures suffisamment élevées dans le réacteur pour l'initiation de la pyrolyse oxydante. Nous n'avons cependant pas conservé ce mode de fonctionnement car nous avons été confrontés à deux difficultés :

- La première est liée à la forte inertie thermique de la chambre de combustion, en raison de l'isolation en béton réfractaire. L'air injecté se préchauffe en traversant cette zone. Il est donc impossible de travailler avec la surface du lit à basse température.
- La deuxième est une conséquence de la première : la chambre de combustion se refroidit lentement au cours d'une expérimentation. La température de l'air injecté diminue en conséquence et ne peut être maintenue constante au cours d'une expérimentation.

Il nous a donc fallu adapter l'installation et le protocole opératoire pour pouvoir établir un régime stationnaire de pyrolyse en fonctionnement autothermique dans des délais raisonnables à l'échelle d'une expérimentation. Le nouveau mode opératoire est décrit dans les paragraphes suivants.

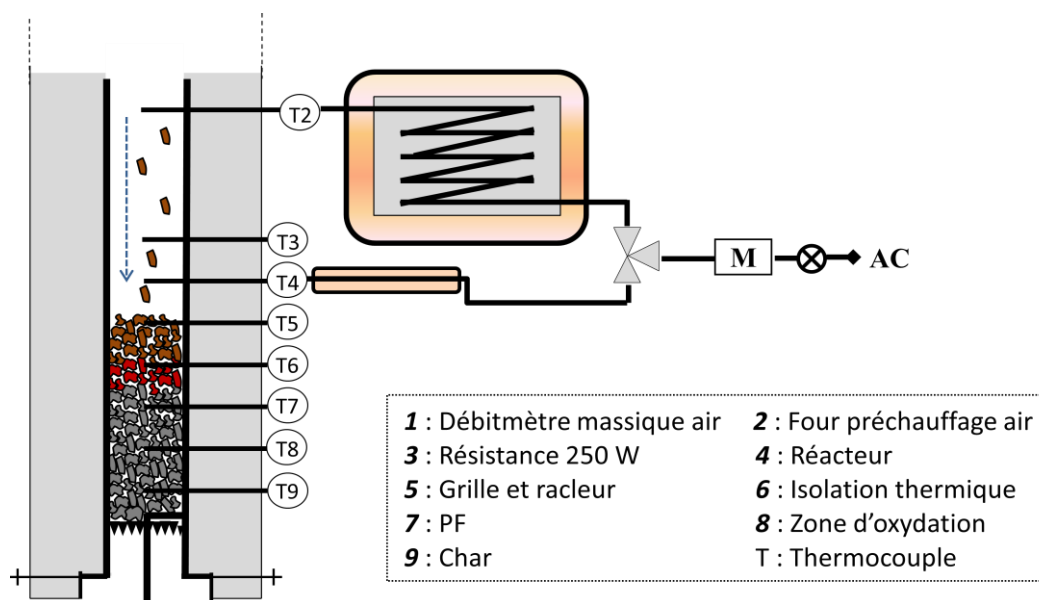


Figure 78 : Schéma de la nouvelle configuration du CFiBR pour le fonctionnement autothermique

Démarrage d'une expérimentation : initiation de la pyrolyse oxydante

Le fonctionnement autothermique repose sur la présence de réactions d'oxydation au sein du lit. Afin d'initier ces réactions, il faut en premier lieu générer une zone de hautes températures à l'intérieur du lit fixe. Pour pallier aux problèmes évoqués ci-dessus, nous avons choisi de provoquer la combustion d'un lit de char déjà présent dans le réacteur. Dans ce but, nous avons utilisé un générateur d'air chaud : l'air, préchauffé à 1000°C, est injecté au niveau de T2 (Figure 78).

Lors du démarrage d'une expérimentation, les températures mesurées dans le CFiBR augmentent lentement jusqu'à environ 250°C comme illustré dans la première partie du graphique en Figure 79. Dans cet exemple, la surface du lit de char initialement introduit dans le réacteur est au niveau de T7. Quand la température est suffisamment élevée, la combustion du char en surface du lit s'initie et provoque l'augmentation de la température de T7 ; ceci arrive au bout d'environ 55 minutes. Le débit d'air est alors réduit de 90 NI/min (débit max dans le générateur d'air chaud) à environ 40 NI/min ; l'injection d'air est faite au niveau de T4 et non plus par le four de préchauffage. Parallèlement, l'alimentation en PF est démarrée.

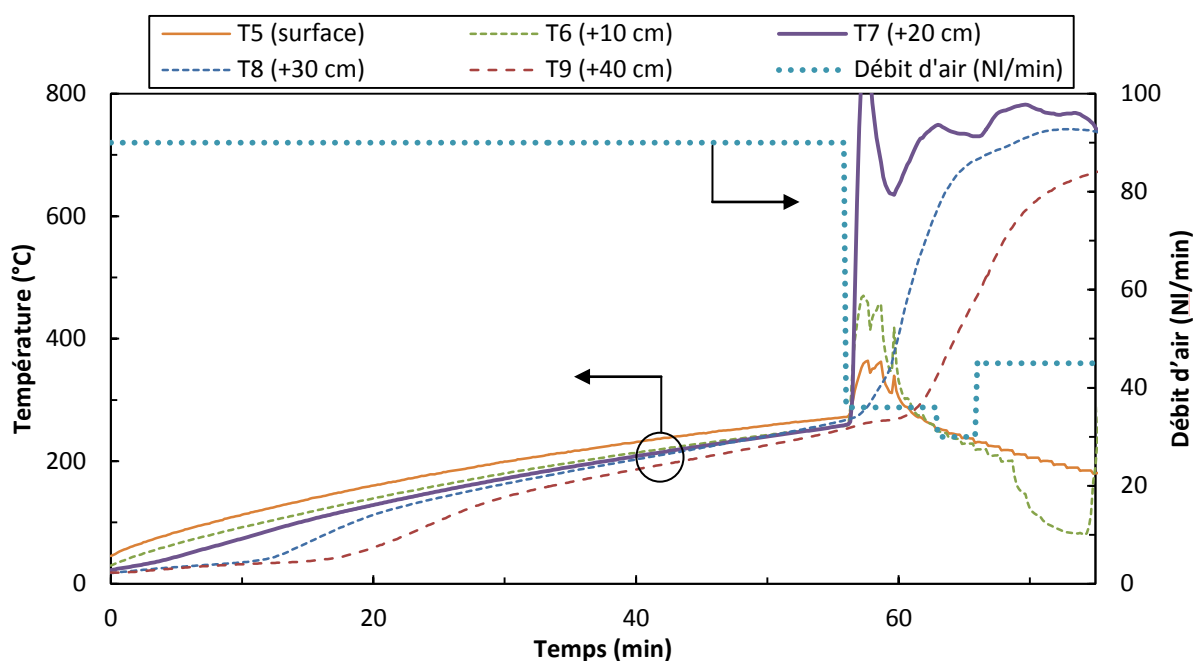


Figure 79 : Evolution des températures mesurées dans le CFiBR lors du démarrage d'une expérience en fonctionnement autothermique

Alors que les PF s'accumulent au-dessus de T7, la température de ce dernier diminue rapidement et se stabilise autour de 700°C. La chaleur dégagée par les réactions d'oxydation est en partie consommée par le chauffage et la pyrolyse des PF froides tombant sur le lit.

Au bout de quelques minutes, la surface du lit de char est complètement recouverte de PF : les températures mesurées en T6 et T5 diminuent car il n'y a plus d'apport de chaleur au-dessus du lit. Parallèlement, les températures en T8 et T9 augmentent et rejoignent la valeur mesurée en T7, car les gaz chauds issus des réactions d'oxydation dans le lit réchauffent la partie basse du lit de char.

On obtient ainsi la configuration recherchée : le haut du lit fixe est constitué de PF à basse température alors que le bas est à environ 700°C. Nous verrons plus loin que ce gradient de température est en réalité localisé dans une zone précise du lit fixe de faible épaisseur : cette zone sera par la suite appelée Zone d'Oxydation (ZO).

Contrôle de la hauteur du lit

Grâce au mode de démarrage décrit précédemment, les températures au-dessus du lit baissent rapidement sous les 100°C. L'observation du recouvrement de T5 par les PF devient alors difficile. Afin de pallier à cette difficulté, nous avons tracé le piquage de T4 grâce à une résistance électrique de 250 W (Figure 78). Ainsi, la température de l'air injecté est d'environ 150°C (cette valeur varie faiblement avec le débit d'air). La température mesurée en T5 lorsqu'il n'est pas recouvert de PF est alors de 100°C environ. Cette température est suffisante pour observer clairement le recouvrement par les PF tombant dans le réacteur, qui sont sensiblement plus froides, comme illustré en Figure 80. Elle est de plus suffisamment faible pour que l'apport thermique soit négligeable vis-à-vis du comportement du réacteur : elle a été estimée à moins de 2 % de l'énergie d'oxydation.

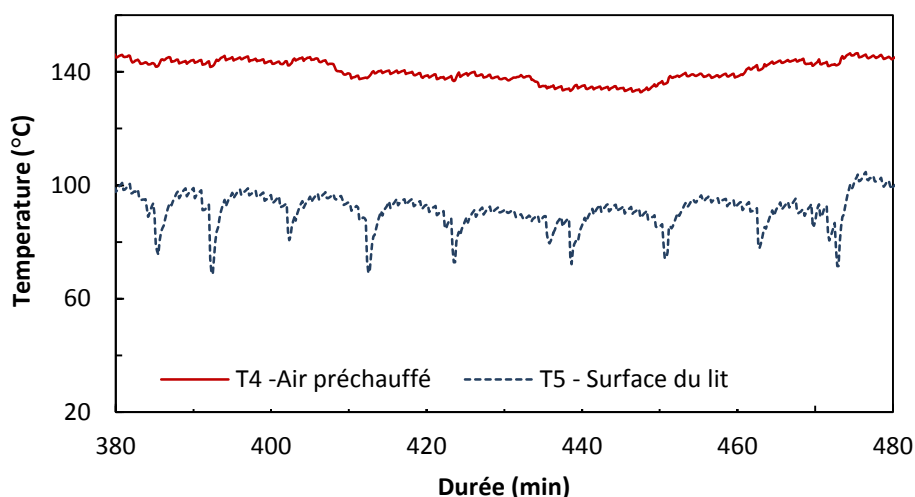


Figure 80 : Evolution des températures dans le lit fixe en régime stationnaire

Comme pour le fonctionnement allothermique décrit précédemment (chapitre 4), on procède à une extraction de char après chaque recouvrement de T5. L'ensemble du lit fixe descend alors de quelques centimètres et T5 est à nouveau découvert, sa température remonte de 70 à 100°C environ.

1.2 Comportement du lit fixe pendant la pyrolyse oxydante

Localisation de la ZO

La ZO se propage en permanence vers l'arrivée d'air, c'est-à-dire vers la surface du lit fixe, comme dans une situation de *reverse smoldering*. Cependant dans notre cas, lors de chaque extraction de char, la ZO descend de quelques cm dans le réacteur en raison du mouvement du lit fixe.

Les oscillations de la ZO en raison de ces mouvements verticaux sont représentées en Figure 81. Dans cet exemple, la température mesurée en T6 augmente de manière très importante périodiquement car la ZO remonte au-delà du thermocouple entre deux extractions de char. A chaque extraction, la température en T6 diminue brusquement car la ZO redescend : T6 est alors en contact avec des PF à plus basse température.

La vitesse de propagation de la ZO dépend principalement du débit d'air injecté dans le réacteur. Dans nos conditions opératoires, pour des ratios air/PF de l'ordre de $0,5 \text{ Nm}^3/\text{kg}^{19}$, la vitesse de déplacement de la ZO est comparable à celle d'écoulement du lit fixe : la ZO reste donc globalement à la même position dans le lit fixe.

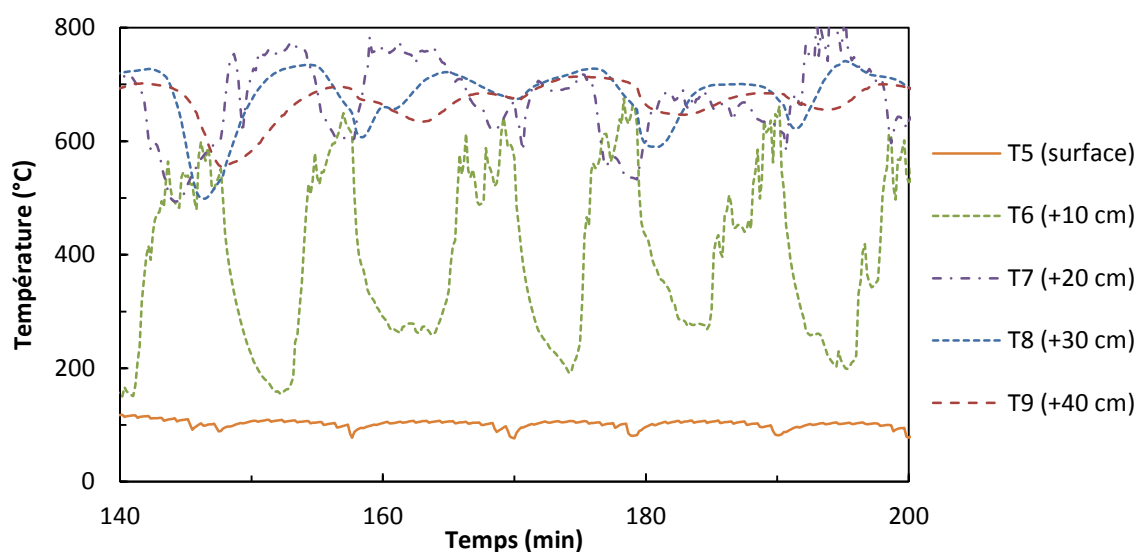


Figure 81 : Températures au sein du lit fixe (ZO autour de T6)

Cependant, il est nécessaire d'ajuster légèrement le débit d'air au cours d'une expérimentation afin de pouvoir maintenir la ZO autour d'une position précise sur une période de plusieurs heures. En effet, la vitesse de propagation de la ZO peut varier faiblement à cause de paramètres opératoires difficilement maîtrisables comme des variations de la granulométrie des PF dans le stock ou encore leur humidité. Nous pouvons donc être amenés à augmenter ou diminuer faiblement le débit d'air afin de compenser ces variations.

¹⁹ Ce débit d'air correspond à un ER de 0,1 pour nos PF.

Profil de températures dans le lit fixe

Nous présentons en Figure 82 deux graphiques : celui du haut illustre l'évolution des températures dans le réacteur en régime stationnaire. Sur celui du bas, le profil axial de températures correspondant est présenté ; les températures ont été moyennées sur une période de 50 minutes.

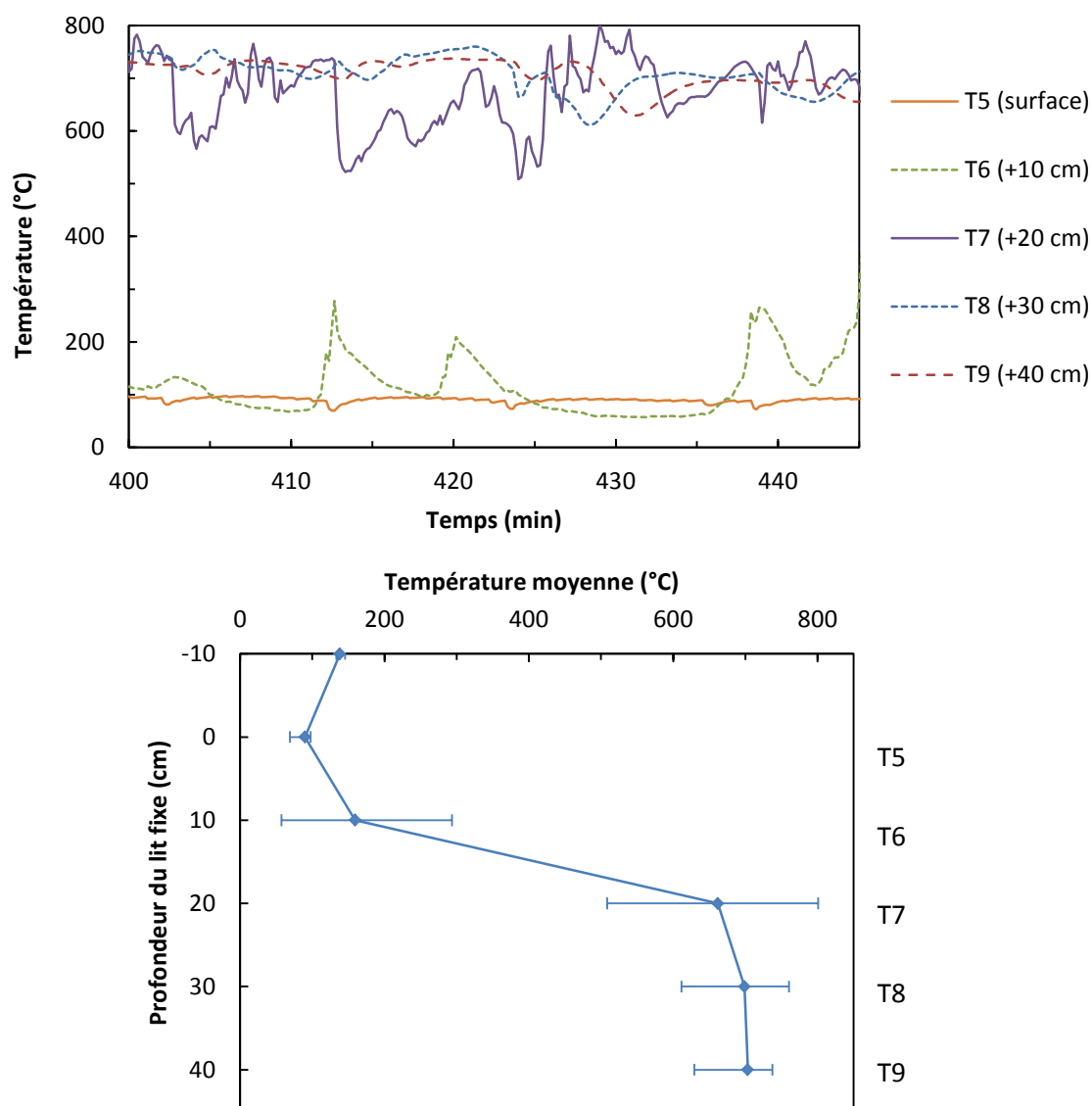


Figure 82 : Températures du lit fixe mesurées durant un régime stationnaire (haut) ; profil vertical des températures moyennées et leurs plages de variation (bas)

Le gradient de températures illustre bien la localisation de la zone réactionnelle dans le lit fixe. En l'espace de 10 cm, entre T6 et T7, la température moyenne dans le lit fixe passe de 150°C à 650°C environ, puis se stabilise ensuite autour de 700°C (T8 et T9). Ce type de profil est caractéristique de la propagation d'un front de combustion dans un milieu poreux. Ohlemiller a posé les bases de l'étude du *smoldering* au début des années 80 : il a montré en particulier que dans une configuration à

contre-courant comme la notre, l'oxygène de l'air est entièrement consommé dans une zone réactionnelle de faible épaisseur (environ 3 cm dans ses conditions opératoires) [80, 85].

Vitesse de propagation de la ZO

Nous supposons par la suite que les solides ont un écoulement de type piston et leur attribuons une vitesse verticale uniforme sur la section du réacteur. La ZO est supposée se déplacer également de manière homogène sur la section du réacteur.

Lors de nos expérimentations, le volume du lit fixe reste constant car nous maintenons sa surface à une hauteur constante. La vitesse réelle de propagation de la ZO, v_{ZO} , est égale à la vitesse d'accumulation des PF en surface du lit v_{PF} . Nous faisons donc l'hypothèse que la compaction du lit de PF est négligeable entre la surface du lit et la ZO.

Nous avons donc, dans les conditions opératoires des expérimentations décrites plus loin :

$$v_{ZO} = v_{PF} = \frac{\dot{m}_{PF}}{(\rho_{PF}S)} = 1,3 \text{ cm/min}$$

Compaction globale du lit

La vitesse d'écoulement du char en sortie du réacteur v_{char} est calculée d'une manière analogue ; dans nos conditions opératoires elle vaut :

$$v_{char} = \frac{\dot{m}_{char}}{(\rho_{char}S)} = 0,6 \text{ cm/min}$$

Nous constatons donc que la vitesse des PF en haut du lit fixe est supérieure à celle du char en sortie du réacteur. Ceci est dû à la compaction du lit, causé par la contraction et la fragmentation des particules (pyrolyse), ainsi que leur réarrangement (écoulement du lit). La compaction C à une hauteur z est calculée d'après les vitesses des solides en entrée du lit et à la hauteur z selon :

$$C(z) = v_{PF} / v_{char}(z)$$

Dans nos conditions opératoires, la compaction globale du lit de PF en pyrolyse autothermique vaut :

$$C = 2,2$$

2 Caractérisation du lit fixe continu

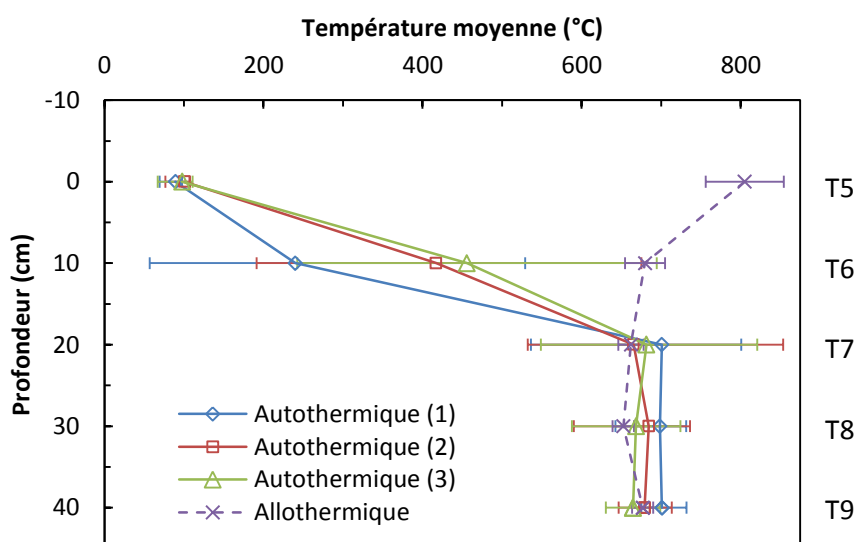
2.1 Conditions opératoires

Nous avons pu atteindre un régime stationnaire en fonctionnement autothermique après avoir stabilisé la position de la ZO dans le lit fixe. Nous avons pu réaliser cette opération de manière répétable dans les conditions opératoires décrites dans le Tableau 17. Les échantillonnages sont réalisés selon la méthodologie présentée dans le chapitre 4 (cf. 2.1 et 2.2). Les débits de chaque produit sont estimés selon les mêmes méthodes.

Tableau 17 : Conditions opératoires pour les résultats présentés

Débit de PF (b.h.)	6 kg/h
Humidité des PF (b.s.)	9-11 %
Débit d'air	45 NI/min
Position de la ZO	T6
Vitesse superficielle ²⁰ de l'air	6 cm/s
Ratio air/PF (b.s.)	0,5 Nm ³ /kg
Flux surfacique d'air	26 kg/(m ² .h)

Les profils de température dans le lit fixe sont présentés en Figure 83. Le profil correspondant au point de comparaison en mode allothermique (température de pyrolyse similaire) y est représenté en traits pointillés. Les trois profils de températures obtenus lors des plusieurs expériences autothermiques sont similaires : ils attestent de la bonne répétabilité de l'expérimentation. Dans la partie basse du lit fixe (de T7 à T9), les températures sont très proches en mode auto- et allothermique, ce qui nous permettra de comparer les résultats obtenus dans les deux modes de fonctionnement.

**Figure 83 : Profils de températures en fonctionnement autothermique et allothermique**

2.2 Bilans de matière

Les rendements estimés des produits de pyrolyse pour trois expérimentations sont présentés dans le Tableau 18. Ces rendements sont exprimés en % massique du débit de PF sèches en entrée du réacteur. Les valeurs montrent une bonne répétabilité des expériences. Les totaux sont proches de 100 %, mais cela ne signifie pas que le bilan de matière boucle de manière satisfaisante. En effet, le bois n'est pas le seul réactif entrant dans le réacteur, il faut également tenir compte de l'oxygène de

²⁰ Vitesse de l'air au-dessus du lit à T = 100°C.

l'air qui réagit avec les PF ou les produits de pyrolyse et se retrouve dans les produits en sortie. Dans les conditions opératoires des expérimentations présentées ici, le débit d'O₂ représente 15 % du débit de PF sèches ; il est totalement consommé dans le lit fixe. Le total des rendements en produits de pyrolyse devrait être égal à 115 %.

Comme précédemment, nous avons fait l'hypothèse que les produits manquants étaient des condensables (composés organiques et eau de pyrolyse). Le total des condensables a donc été déduit afin de boucler le bilan de matière à 115 %, la proportion d'eau de pyrolyse dans les condensables restant identique. Les moyennes des valeurs ainsi obtenues sont en dernière ligne du Tableau 18.

Tableau 18 : Rendements en produits de pyrolyse autothermique en régime stationnaire

Essai	Char	Huiles	Eau de pyrolyse	Gaz permanents	Total
1	18,5 %	10,3 %	19,9 %	52,4 %	101,2 %
2	18,0 %	11,1 %	21,3 %	50,8 %	101,2 %
3	18,1 %	11,6 %	19,0 %	51,7 %	100,4 %
Moy.^a	18,2 ± 0,3 %	16,0 ± 1,1 %	29,2 ± 1,8 %	51,6 ± 0,8 %	115 %

^a Les valeurs pour les huiles et l'eau ont été modifiées afin de ramener le total à 115 %

2.3 Analyse détaillée des produits et comparaison avec le fonctionnement allothermique

Les rendements en produits de pyrolyse (char, huiles, eau de pyrolyse²¹ et gaz incondensables) obtenus en fonctionnement auto- et allothermique (à 670°C) sont comparés en Figure 84.

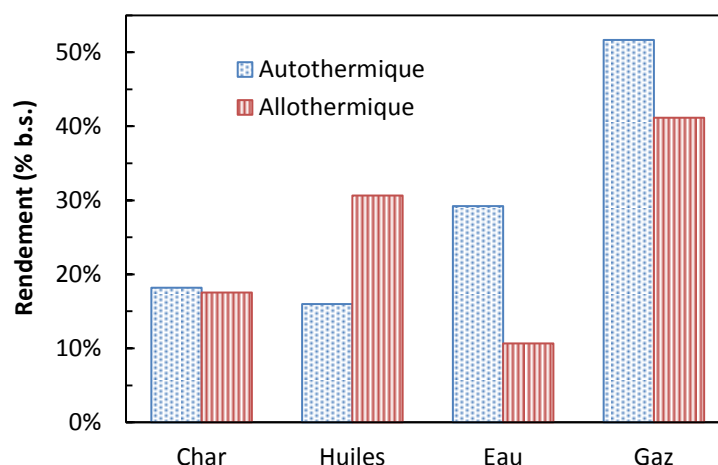


Figure 84 : Comparaison des répartitions des produits de pyrolyse auto- et allothermique

²¹ Eau produite par les réactions de pyrolyse et d'oxydation

En fonctionnement autothermique, la production d'huiles (composés organiques condensables secs) est de 16 %, contre 31 % en fonctionnement allothermique. Cette diminution se fait au profit de la production d'eau et de gaz permanents, qui augmentent de 11 à 29 % pour l'eau, et de 41 à 52 % pour les gaz.

Les rendements en char sont similaires pour les deux types de pyrolyse. Il semble donc que les réactions d'oxydation aient lieu majoritairement en phase homogène. Une analyse détaillée des produits permettra d'aller plus loin dans la description de la zone réactionnelle.

2.3.1 Char

Les analyses immédiates et élémentaires des chars obtenus dans les deux modes de fonctionnement (avec une température finale de pyrolyse comparable) sont comparées dans le Tableau 19. Le taux de cendres du char « autothermique » est légèrement supérieur, mais la différence observée est faible : elle est inférieure à l'erreur expérimentale constatée sur l'ensemble des expérimentations menées, de l'ordre de 0,5 %.

Les rendements en char estimés pour les deux types de pyrolyse sont proches : 18,2 % en mode autothermique et 17,5 % en allothermique. Cependant, ces rendements sont calculés d'après la mesure du taux de MVR : ceci atteste que les histoires thermiques vécues par ces chars sont proches dans les deux configurations. Les chars produits en fonctionnement autothermiques sont donc comparables à ceux produits à environ 670°C en fonctionnement allothermique.

Tableau 19 : Analyses des chars auto- et allothermique

Type de char	Analyse immédiate		Analyse élémentaire			
	Taux de cendres	Taux de MVR	C	H	O ^a	N
Autothermique	1,8 %	4,3 %	92,9 %	1,8 %	2,9 %	0,6 %
Allothermique	1,6 %	3,5 %	93,5 %	1,8 %	2,6 %	0,6 %

^a Par différence

Les teneurs en O sont comparables dans les deux types de char : il est donc peu probable que le char ait subi des réactions d'oxydation lors de son séjour dans la ZO ou dans la partie isotherme du lit fixe. En effet, Figueiredo et al. [65] ont montré que la teneur en O dans les chars activés par 5 % O₂ augmente de manière significative : elle passe de 3,9 à 6,6 % après 3h de traitement à 425°C, correspondant à une consommation de char (*burn-off*) de 9 % environ. La teneur en C des chars diminue en conséquence lors du traitement. Dans notre cas, on n'observe pas de différence significative dans la composition élémentaire des chars analysés. Si des réactions d'oxydation hétérogène se produisent, elles ne sont pas suffisantes pour changer la composition globale du char. Il est donc probable que l'impact de l'oxydation sur le rendement massique en char soit négligeable.

Cependant, comme cela a été mis en avant dans les travaux de Figueiredo, les modifications subies par le char lors d'une activation à l'O₂ concernent surtout l'augmentation de la quantité de

groupements oxygénés en surface. Ce changement de l'état de surface peut augmenter la réactivité des chars envers les réactions de gazéification. Nous avons donc cherché si une différence de réactivité était mesurable entre les chars produits en conditions auto- et allothermique. Si les chars produits en fonctionnement autothermique subissent des réactions d'oxydation en surface, leur réactivité est potentiellement plus élevée que ceux produits en fonctionnement allothermique [108].

Les réactivités intrinsèques des chars à la gazéification au CO_2 (réaction de Boudouard) ont été comparées au moyen d'un réacteur ATG. Il s'agit d'une thermobalance Rubotherm, précise à 10 μg . Des échantillons broyés finement et d'environ 5 mg ont été employés, afin de limiter les phénomènes de transfert et de se trouver en régime chimique. Les échantillons, placés dans un creuset en céramique, sont portés à 900°C sous atmosphère inerte (0,1 NI/min de N_2 à 99,9995 %) à 20°C/min suivi d'un palier de 10 minutes afin que la masse de l'échantillon se stabilise. Un mélange de 20 % de CO_2 dans N_2 est ensuite introduit dans le réacteur en maintenant le débit total à 0,1 NI/min.

La mesure de la masse $m(t)$ de l'échantillon permet de calculer la conversion du char $X(t)$ selon :

$$X(t) = 1 - \frac{(m(t) - m_\infty)}{(m_0 - m_\infty)} \quad \text{Équation 35}$$

où m_0 est la masse initiale (stabilisée à 900°C) et m_∞ la masse du résidu solide dans le creuset en fin de réaction.

La réactivité du char $R(t)$ est ensuite obtenue selon :

$$R(t) = \frac{dX}{dt} \quad \text{Équation 36}$$

Les chars produits lors des différents essais en fonctionnement autothermique ont un comportement très répétable en ATG. Ils sont comparés au char produit en fonctionnement allothermique à des températures similaires. Les évolutions de la conversion des chars au cours du temps et de leurs réactivités en fonction de la conversion sont représentées en Figure 85.

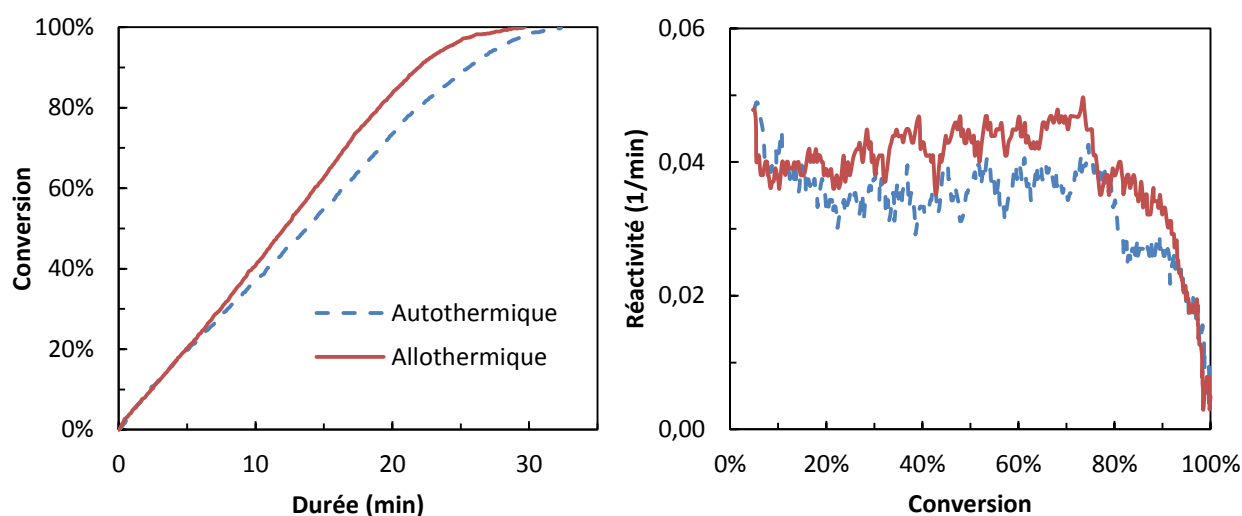


Figure 85 : Conversion des chars au cours du temps (gauche) et réactivité en fonction de la conversion (droite) lors de la gazéification au CO_2 (900°C, 20 % CO_2 dans N_2)

Les réactivités initiales des chars (entre 0 et 20 % de conversion) sont identiques pour les deux types de char. Ensuite, entre 20 et 80 % de conversion, le char produit en fonctionnement allothermique montre une réactivité 10 à 15 % plus importante. Ces différences n'ont toutefois que peu d'incidence sur la durée de conversion totale du char. Le char produit de manière autothermique est donc semblable à celui produit en atmosphère inerte : les réactions d'oxydation à la surface du char, si elles ont lieu, n'ont pas modifié la réactivité du char de manière importante.

Il est cependant délicat de conclure à la seule vue de ces courbes. Lors d'une ATG, les échantillons sont portés à 900°C sous atmosphère inerte en chauffe lente (20°C/min). Cela pourrait induire la désorption de sites oxygénés présents en surface des chars et ainsi masquer des différences de réactivité des chars étudiés. D'autres analyses, que nous n'avons pas pu réaliser dans le cadre de cette étude, pourraient apporter des informations supplémentaires sur l'état de surface de ces différents chars. La désorption en température programmée (*Temperature-Programmed Desorption*, TPD) permet par exemple de quantifier les différents types de groupes oxygénés présents en surface des chars.

2.3.2 Condensables

L'eau provenant des réactions de pyrolyse et d'oxydation constitue 65 à 70 % des condensables en fonctionnement autothermique (soit 30 % de la masse des PF, Figure 84), contre 25 à 30 % en allothermique (soit 10 % de la masse des PF). Les condensats ont été analysés par GC-MS et la production de certains composés organiques a pu être estimée selon la méthode détaillée dans le chapitre 4 (cf. 2.1.4). Les contributions des principaux composés primaires, secondaires, et des HAP sont présentées en Figure 86 (moyennes des différents échantillons). Nous avons pu quantifier environ 60 % des espèces condensables organiques.

Les plus grandes différences de production concernent les composés primaires en mode autothermique. Les diminutions de production de glycolaldéhyde, hydroxypropanone, acide acétique et lévoglucosane sont responsables de plus de la moitié de la réduction de production de composés organiques entre les deux modes de fonctionnement. Ces composés étant les principaux produits de la décomposition du bois lors de sa montée en température (décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose), il est possible que les réactions de pyrolyse et d'oxydation se produisent de manière simultanée au niveau de la ZO et concernent surtout les vapeurs condensables primaires produites aux plus basses températures de pyrolyse.

Parallèlement, les productions des composés secondaires (phénols et aromatiques) augmentent, probablement en raison de températures localement plus élevées en fonctionnement autothermique favorisant le craquage thermique. La maturation des goudrons due au craquage thermique résulte également en la production d'une quantité non-négligeable de HAP, environ 0,3 % de la quantité de PF pyrolysée. Cette faible quantité joue cependant un rôle important, car les HAP sont des composés réfractaires au craquage et à l'oxydation : ils sont donc susceptibles de se retrouver dans les gaz en sortie du procédé de gazéification étagée.

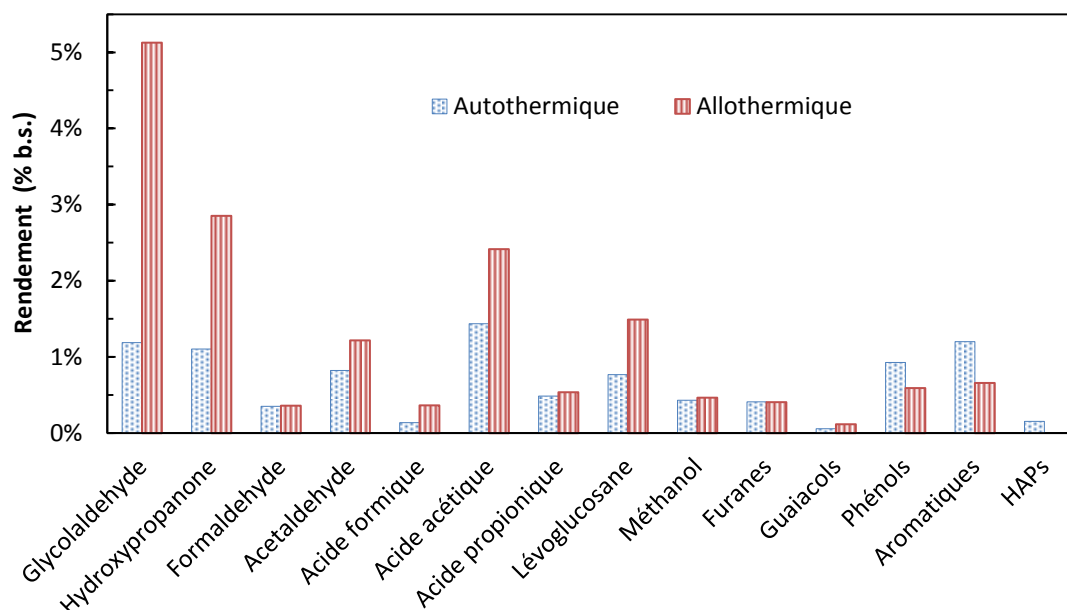


Figure 86 : Rendements détaillés en condensables organiques selon le mode de fonctionnement

2.3.3 Gaz permanents

Les rendements en gaz incondensables ont été calculés selon la même méthode qu'au chapitre précédent, en se servant de l'azote de l'air comme traceur. Ils sont comparés à celle obtenue en fonctionnement allothermique (Figure 87). La principale différence entre les deux modes de fonctionnement concerne la production de CO_2 : la différence de rendement massique global en gaz est de 11 %, alors que la différence de production de CO_2 est de 12 % massique. Cette surproduction est certainement due aux réactions d'oxydation.

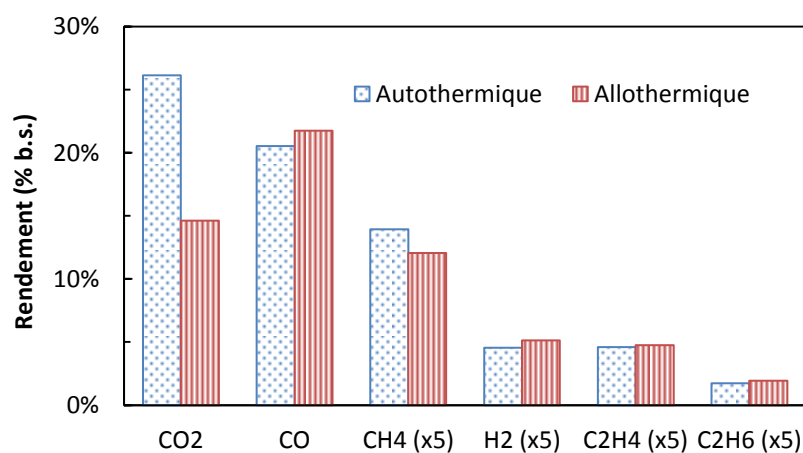


Figure 87 : Rendements massiques détaillés en gaz permanents en fonctionnement auto- et allothermique

Les productions de CO et H₂ sont sensiblement inférieures en fonctionnement autothermique, celle de CH₄ un peu supérieure. Ces différences sont toutefois faibles et difficilement interprétables. En effet, CO et CH₄ sont produits à la fois par les réactions de pyrolyse des PF et par celles de craquage des vapeurs condensables, H₂ uniquement par les réactions de craquage. La diminution de production de CO et H₂ pourrait être due au fait que moins de vapeurs primaires de pyrolyse subissent de réactions secondaires car elles ont été oxydées. Il est aussi possible qu'une partie de ces gaz incondensables soit oxydée dès leur formation dans la ZO.

Dans tous les cas, la répartition des produits de pyrolyse observée résulte d'une compétition complexe entre les réactions d'oxydation en phase homogène d'une part et de craquage thermique des vapeurs condensables d'autre part. Dans nos conditions opératoires, la production de CO, H₂ et CH₄ reste toutefois à peu près identique dans les deux modes de fonctionnement. Il est donc probable que ces gaz, produits majoritairement par des réactions secondaires, ne soient affectés par les réactions d'oxydation que de manière marginale.

2.4 Bilan élémentaire et bilan thermique

2.4.1 Répartition de C, H et O dans les produits et équation-bilan globale

Les compositions élémentaires de chaque produit de pyrolyse pour les deux modes de fonctionnement sont résumées dans le Tableau 20. La composition élémentaire globale des gaz est calculée d'après les concentrations en sortie du réacteur. La composition des vapeurs condensables est calculée par différence, de sorte que le bilan de matière pour chaque élément soit équilibré.

Tableau 20 : Compositions élémentaires massiques des produits de pyrolyse selon le mode de fonctionnement

Mode de pyrolyse	Char			Gaz permanents			Condensables ^a		
	C	H	O	C	H	O	C	H	O
Autothermique	92,9 %	1,8 %	2,9 %	36,3 %	3,5 %	60,2 %	38,4 %	8,1 %	53,5 %
Allothermique	93,5 %	1,8 %	2,6 %	38,0 %	4,6 %	57,4 %	52,2 %	5,1 %	42,7 %

^a eau de pyrolyse comprise

Les répartitions de C, H et O des PF dans les produits sont présentées en Figure 88 pour les deux modes de fonctionnement. Les valeurs sont exprimées en % massique de la quantité initiale de chaque élément dans les PF sèches. En mode autothermique, l'oxygène dans l'air injecté représente 37 % de la quantité d'oxygène initialement présente dans les PF sèches. Cet oxygène se retrouve dans les produits en sortie du réacteur après avoir réagi dans la ZO : le % total d'oxygène dans les produits représente donc 137 % de la quantité initiale dans le bois.

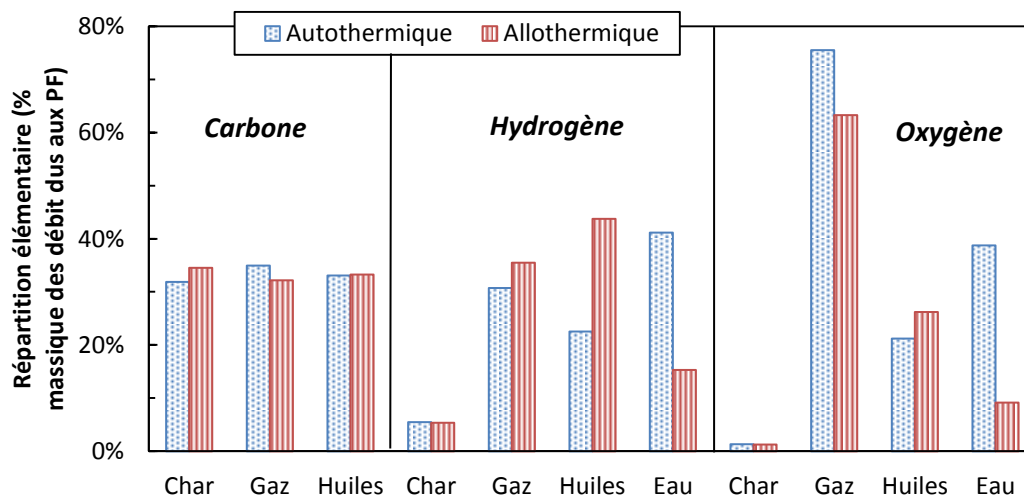


Figure 88 : Répartition de C, H et O provenant des PF (et de l'air) dans les produits de pyrolyse pour les deux modes de fonctionnement

Répartition du carbone

La répartition du carbone dans les produits est semblable pour les deux modes de fonctionnement. En ce qui concerne le char, ce résultat s'explique par le fait que les rendements et compositions sont très proches dans les deux cas. La compétition entre oxydation et craquage des vapeurs condensables ne semble pas modifier pas la répartition du C entre les gaz et les huiles de pyrolyse.

Répartition de l'hydrogène

En mode autothermique, la répartition est différente de celle en mode allothermique. 25 % d'hydrogène supplémentaire sont retrouvés dans l'eau de pyrolyse en mode autothermique : cette augmentation est surtout liée aux réactions d'oxydation des vapeurs condensables car les réactions de craquage ne produisent pas d'eau d'après les résultats observés en mode allothermique (cf. chapitre précédent).

Répartition de l'oxygène

On retrouve beaucoup plus d'oxygène dans l'eau de pyrolyse et les gaz permanents en mode autothermique, et un peu moins dans les huiles. Les 5 % d'oxygène en moins dans les huiles et les 37 % d'O supplémentaire provenant de l'air injecté dans le réacteur se répartissent entre l'eau de pyrolyse et les gaz permanents.

La part d'oxygène supplémentaire dans l'eau de pyrolyse en mode autothermique (environ 30 %) est due essentiellement aux réactions d'oxydation. Autrement dit, environ 80 % de l'O₂ injecté dans le réacteur se retrouve sous forme d'eau dans les produits.

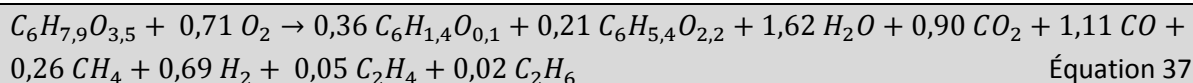
Formule brute des produits et équation-bilan globale :

Nous avons déterminé les formules brutes du char et des huiles sèches d'après les compositions CHO massiques des produits présentées plus haut (Tableau 21). Nous avons choisi d'exprimer les formules brutes en les ramenant à une base en C₆, afin de rester homogène avec les données disponibles dans la littérature, bien que cette représentation n'ait pas de sens chimique.

Tableau 21 : Formules brutes du bois, du char et des huiles sèches obtenues en pyrolyse autothermique

	Bois	Char	Huiles
<i>Formule brute</i>	C ₆ H _{7,88} O _{3,46}	C ₆ H _{1,36} O _{0,14}	C ₆ H _{5,37} O _{2,22}
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	135,2	75,6	112,9

Nous pouvons ainsi écrire l'équation-bilan globale du procédé :



Nous avons calculé l'enthalpie standard de la réaction à 298 K $\Delta_r H_{298}^0$ à partir de l'équation 37 selon :

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu_i h_f^0(i)$$

Équation 38

Les valeurs des h_f^0 de l'eau et des gaz légers sont aisément accessibles dans les tables des grandeurs thermodynamiques des corps purs. En revanche, elles ne sont pas définies pour des composés complexes comme le bois, le char et les huiles de pyrolyse. Nous nous sommes donc basés sur la réaction de combustion de ces composés pour déterminer leur enthalpie de formation.

La combustion stœchiométrique d'un composé hydrocarboné $C_xH_yO_z$ s'écrit :



L'enthalpie standard de cette réaction, aussi appelée chaleur de combustion, est l'opposée du Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) du réactif. En appliquant l'équation 38 dans le cas de la réaction de combustion (équation 39), on peut déterminer $h_f^0(C_xH_yO_z)$ selon :

$$h_f^0(C_xH_yO_z) = x h_f^0(CO_2) + \frac{y}{2} h_f^0(H_2O_{(l)}) + PCS(C_xH_yO_z)M(C_xH_yO_z)$$

Équation 40

Le Tableau 22 regroupe les enthalpies de formation du bois, du char et des huiles déterminées selon l'équation 40. Les PCS ont été calculés d'après la corrélation utilisée précédemment (cf. équation 33).

Tableau 22 : Valeurs des enthalpies standards de formation déterminées pour les réactifs et les produits de pyrolyse autothermique présentés dans le Tableau 21

Enthalpie standard de formation	Bois	Char	Huiles
(kJ/mol)	- 623,1	+ 31,9	- 352,4
(MJ/kg)	- 4,61	+ 0,42	- 3,12

Nous pouvons maintenant déterminer l'enthalpie standard de la réaction de pyrolyse autothermique, $\Delta_{pyrox}H_{298}^0$, d'après les équations 37 et 38 :

$$\Delta_{pyrox}H_{298}^0 = -358,7 \text{ kJ/mol} \approx -2,65 \text{ MJ/kg}$$

Ce résultat est logique : la réaction est globalement exothermique car des réactions d'oxydation provoquent la montée en température des réactifs et des produits. Cette valeur de l'enthalpie de réaction correspond à la consommation de 12% de l'énergie initiale contenue dans les PF.

La même démarche appliquée aux résultats obtenus en mode allothermique à 670°C aboutit à une enthalpie de réaction quasiment nulle (-10 kJ/kg de PF) ; cette valeur très faible est en accord avec les données de la littérature, considérant généralement la pyrolyse comme globalement athermique.

2.4.2 Bilan thermique

Nous avons réalisé un bilan thermique sur le réacteur de pyrolyse. Le système choisi est un cylindre de la hauteur du lit fixe (entre T5 et la grille) et de diamètre égal à celui du réacteur. Nous considérons que les PF (avec un taux d'humidité de 10 %) entrent à une température $T_e = 25^\circ\text{C}$, l'air à $T_a = 100^\circ\text{C}$, et que les produits de pyrolyse et l'azote de l'air sortent à une température $T_s = 700^\circ\text{C}$. Nous avons considéré les pertes thermiques aux parois externes du réacteur \dot{Q}_p dues à la convection naturelle uniquement ($h = 10 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$, $T_{paroi} = 60^\circ\text{C}$).

Avec ces hypothèses, le bilan thermique du lit fixe s'écrit :

$$\dot{h}_{PF}^{Te} + \dot{h}_{H_2O}^{Te} + \dot{h}_{N_2}^{Ta} + \dot{h}_{O_2}^{Ta} = \dot{h}_{H_2O}^{Ts} + \dot{h}_{N_2}^{Ts} + \sum_i \dot{h}_i^{Ts} + \dot{Q}_p \quad \text{Équation 41}$$

où \dot{h} est le débit enthalpique (kW) et les i représentent les produits de pyrolyse (dont l'eau de pyrolyse).

Les \dot{h} sont déterminés d'après l'équation suivante :

$$\dot{h}_i^T = \dot{m}_i \left(h_{f_i}^0 + \int_{298}^T C_p^i(T) dT \right) \quad \text{Équation 42}$$

Où \dot{m}_i est le débit massique de l'espèce i , $h_{f_i}^0$ son enthalpie standard de formation à 298 K et $C_p^i(T)$ sa capacité calorifique massique à pression constante. Les enthalpies standard de formation de O_2 et N_2 sont nulles par définition, celles du bois, du char et des huiles de pyrolyse ont été déterminées précédemment (Tableau 22). L'eau est considérée liquide en entrée et gazeuse en sortie du réacteur.

Les capacités calorifiques sont supposées varier linéairement avec la température entre 25 et 700°C. Les expressions des différents $C_p(T)$ déterminées à partir de tables thermodynamiques [109] sont données en Annexe E. Pour les huiles de pyrolyse, nous avons utilisé le C_p de l'acide acétique, car il se situe au milieu de la plage de valeurs couverte par les $C_p(T)$ des principaux constituants des condensables. Pour le char, nous avons utilisé le C_p du carbone graphite.

Les différents débits enthalpiques ainsi calculés sont donnés dans le Tableau 23. L'erreur sur le bilan est de l'ordre de 10 % de l'énergie entrante.

Tableau 23 : Débits enthalpiques entrants et sortants (en kW)

Débits entrants							
<i>PF</i>	<i>Eau libre</i>	<i>N₂</i>	<i>O₂</i>	<i>Total</i>			
-6,92	-2,65	0,06	0,02	-9,49			
Débits sortants							
<i>Pertes</i>	<i>Char</i>	<i>Huiles</i>	<i>Eau libre</i>	<i>Eau de pyrolyse</i>	<i>N₂</i>	<i>Gaz permanents</i>	<i>Total</i>
0,17	0,23	-0,43	-2,01	-5,28	0,59	-3,74	-10,47

Répartition du contenu énergétique des PF

Nous avons calculé la répartition du contenu énergétique des PF dans les produits de la pyrolyse autothermique, selon la méthode précédemment décrite (cf. chapitre 4, 3.3.3) :

$$CE_i = \frac{PCI_i \eta_i}{PCI_{PF}} \quad \text{Équation 43}$$

La répartition du CE des PF est illustrée en Figure 89. Le total du CE des produits est inférieur de 7,4 % à celui des PF, soit 1,5 MJ/kg de PF sèches. Cette valeur est à comparer avec l'enthalpie de réaction, égale à 2,65 MJ/kg (12 % du CE des PF). Il est probable que le PCI des condensables soit surestimé par la corrélation employée, car ils sont constitués d'environ deux tiers d'eau.

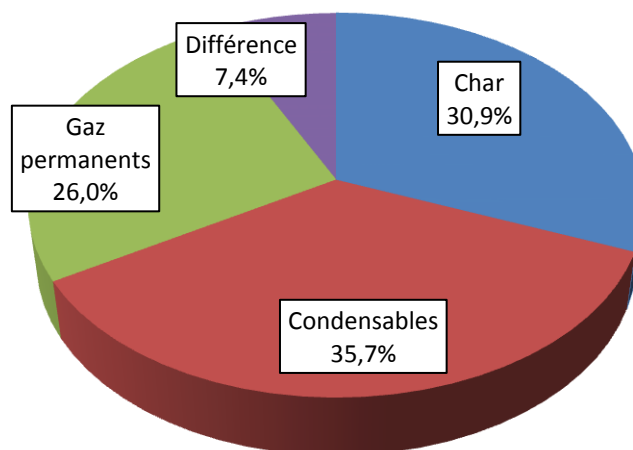


Figure 89 : Répartition du contenu énergétique des PF dans les produits de pyrolyse autothermique

En ce qui concerne les gaz permanents et le char, la répartition du contenu énergétique est assez comparable à celle que nous avons observée dans le cas du fonctionnement allothermique à 670°C.

2.4.3 Synthèse des bilans

Les différentes grandeurs obtenues lors des expérimentations et calculées dans les paragraphes précédents sont résumées dans le tableau de la page suivante. Ces données sont les principales caractéristiques du régime stationnaire de pyrolyse en fonctionnement autothermique, pour un débit de 6 kg/h de PF ayant une humidité de 10% sur base sèche.

Composé		Formule brute	Enthalpie de formation (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)	Débit massique (% PF b.s.)	Débit enthalpique (kW)	CE (%)
Entrant (25°C)	Bois sec	$C_6H_{7,88}O_{3,46}$	- 4,61	19,91	90,0 %	-6,92	100 %
	Eau libre	H_2O	-15,88	-	10,0 %	-2,65	-
	Air (100°C)	O_2	0	-	13,5 %	0,06	-
		N_2	0	-	31,5 %	0,02	-
Sortant (700°C)	Azote	N_2	0	-	31,5 %	0,59	-
	Char	$C_6H_{1,36}O_{0,14}$	0,42	34,68	16,4 %	0,23	30,9 %
	Vapeurs organiques	$C_6H_{5,37}O_{2,22}$	-3,12	23,63	14,4 %	-0,43	35,7 %
	Eau libre	H_2O	-15,11	-	10,0 %	-2,01	-
	Eau de pyrolyse	H_2O	-15,11	-	26,3 %	-5,28	-
	Gaz permanents	CO_2	-8,94	-	23,5 %	-3,21	-
		CO	-3,96	10,14	18,5 %	-0,99	20,8 %
		CH_4	4,69	50,26	2,5 %	0,29	1,4 %
		H_2	0	120,51	0,8 %	0,12	1,1 %
		C_2H_4	1,88	47,6	0,8 %	0,05	0,4 %
		C_2H_6	-2,92	48,15	0,3 %	0,00	0,2 %

3 Influence du débit d'air et de la position de la zone d'oxydation

Nous avons réalisé une étude paramétrique afin de mieux caractériser le comportement du procédé de pyrolyse autothermique. Les paramètres opératoires que nous avons fait varier sont le ratio de débit d'air et de PF, ainsi que la position de la ZO dans le réacteur.

3.1 Influence du ratio débit d'air/PF

La vitesse de propagation de la ZO par rapport au réacteur est nulle pour un certain ratio de débit d'air et de PF : nous avons obtenu un régime stationnaire avec un ratio de 0,5 Nm³/kg avec les PF 1. Pour un débit d'air plus faible, la ZO descend le long du réacteur car sa vitesse diminue ; inversement elle remonte le long du lit si le débit d'air est augmenté.

Si le débit d'air est faible pendant un temps suffisamment long, la ZO finit par se trouver en bas du réacteur. Le lit est alors « éteint » et les températures ne sont plus assez élevées pour maintenir la présence d'une ZO. A l'inverse, avec un débit d'air important, la ZO remonte vers la surface du lit. Si ce débit d'air est maintenu, les réactions d'oxydation finissent par se produire au-dessus du lit car les PF tombent directement dans un environnement chaud et se pyrolysent rapidement. On observe alors une flamme au-dessus de la surface du lit fixe.

Cependant, si la variation de la vitesse de la ZO est suffisamment faible, le changement de la position de la ZO est négligeable sur la durée d'un échantillonnage des produits de pyrolyse. Il est donc possible de mesurer l'influence du débit d'air sur la répartition des produits de pyrolyse sans modifier les autres paramètres. Nous avons pu faire varier le ratio air/PF entre 0,42 et 0,57 Nm³/kg tout en maintenant la position de la ZO autour de T6 ou entre T6 et T7 lors des échantillonnages. Dans la gamme de débits étudiés, les températures moyennes au sein du lit fixe n'ont pas été affectées de manière significative par cette variation de $\pm 10\%$ du débit d'air.

Répartitions des produits de pyrolyse

Les rendements en produits de pyrolyse pour différents ratios air/PF sont illustrés en Figure 90. Globalement, la répartition des produits varie peu avec l'augmentation du débit d'air dans la gamme de débits étudiée.

- La production de gaz permanents augmente avec le débit d'air, probablement en raison de l'augmentation des réactions d'oxydation.
- La production des condensables (huiles et eau de pyrolyse) diminue faiblement. Ce résultat est étonnant car nous avons vu que l'eau est le principal produit des réactions d'oxydation (cf. 2.4.1). L'erreur expérimentale sur la quantification du débit d'eau de pyrolyse ne nous permet cependant pas de tirer de conclusions.

- Le rendement en char n'est pas affecté par la variation du débit d'air : les teneurs en MVR restent faibles dans la gamme de débits étudiée, elles sont comprises entre 4 et 7 % sur base sèche. Ceci s'explique par le fait que la température de pyrolyse ne varie pas de manière significative avec le débit d'air dans la gamme considérée.

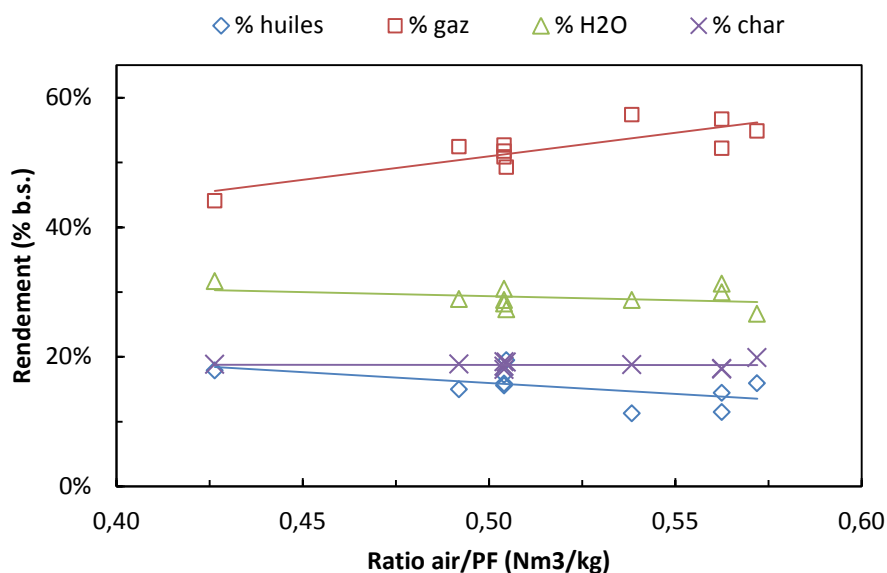


Figure 90 : Répartition des produits de pyrolyse pour différents ratios air/PF, en % des PF sèches entrantes

Les productions détaillées des gaz permanents pour les différents ratios air/PF étudiés sont illustrées en Figure 91. Les productions de CO₂ et CO augmentent avec le débit d'air, alors que celles des autres gaz sont à peu près constantes.

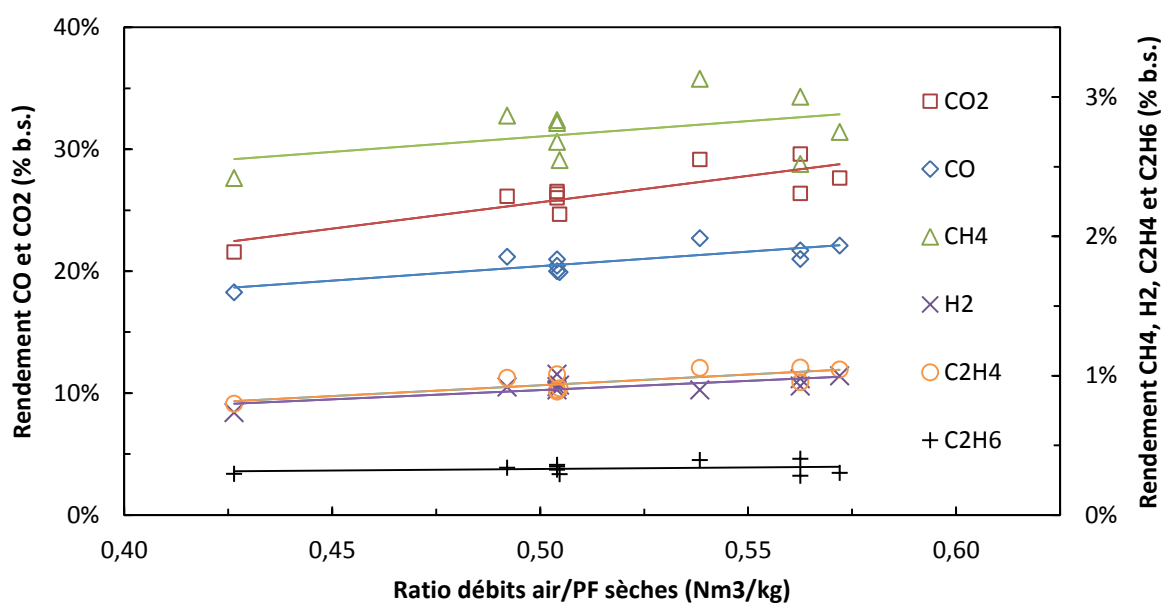


Figure 91 : Rendements détaillés en gaz permanents pour différents ratios air/PF

- L'augmentation de la production de CO_2 est certainement liée à l'intensification des réactions d'oxydation en raison du débit d' O_2 plus important. La production de CO en légère augmentation pourrait traduire une intensification des réactions de craquage des vapeurs de pyrolyse. Les températures pourraient donc être localement plus élevées dans la ZO. Cependant comme précédemment, la compétition probable entre consommation par oxydation et production par craquage ne permet pas de tirer des conclusions à la seule vue de ces résultats.
- Les productions de H_2 , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 semblent être indépendantes de l'augmentation du débit d'air : ces gaz sont probablement produits majoritairement par des réactions se déroulant en dehors de la ZO.

3.2 Influence de la position de la zone d'oxydation

Nous avons fait varier la position de la ZO afin de caractériser l'influence de sa hauteur dans le lit de char sur la répartition des produits en sortie du réacteur. Pour des conditions opératoires équivalentes, il est en effet possible de se trouver en régime stationnaire avec la ZO à différentes hauteurs dans le lit fixe.

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus dans les conditions opératoires suivantes :

- Débit de PF humides : 5 kg/h
- Humidité des PF : 10,4 %
- Débit d'air : 42 Nm^3/min
- Ratio air/PF sèches : 0,56 Nm^3/kg

Ces conditions opératoires sont différentes de celles employées dans les sections précédentes. Nous avons dû imposer un ratio de débit air/PF 10 % plus élevé qu'avec les PF 1 pour maintenir une vitesse de propagation de la ZO équivalente. Ceci peut s'expliquer par le fait que la vitesse de propagation de la ZO diminue quand la taille des particules augmente, car le transfert de chaleur par conduction est alors moins intense [87, 90]. Or, les PF 2 avaient une teneur en particules fines nettement moindre que les PF 1. Nous avons donc dû augmenter le ratio air/PF de 0,50 à 0,56 Nm^3/kg pour les PF 2, afin d'atteindre un régime stationnaire.

Nous avons réalisé un échantillonnage complet des produits de pyrolyse pour deux régimes stationnaires équivalents avec une ZO « haute » et une ZO « basse ». La ZO haute se trouvait à environ 10 cm de la surface du lit (à hauteur de T6) et la ZO basse à 25 cm (entre T7 et T8). Les profils de températures correspondant à ces deux régimes stationnaires sont présentés en Figure 92. La faible résolution des mesures de température (10 cm) fait que le gradient est en apparence plus faible pour la ZO haute (située au niveau d'un thermocouple) que pour la ZO basse (située entre deux thermocouples). Nous n'avons pas détecté d'oxygène en sortie du réacteur avec la position basse de la ZO. Les bilans de matière et les analyses détaillées des produits sont présentés dans les paragraphes suivants pour les deux hauteurs de ZO étudiées.

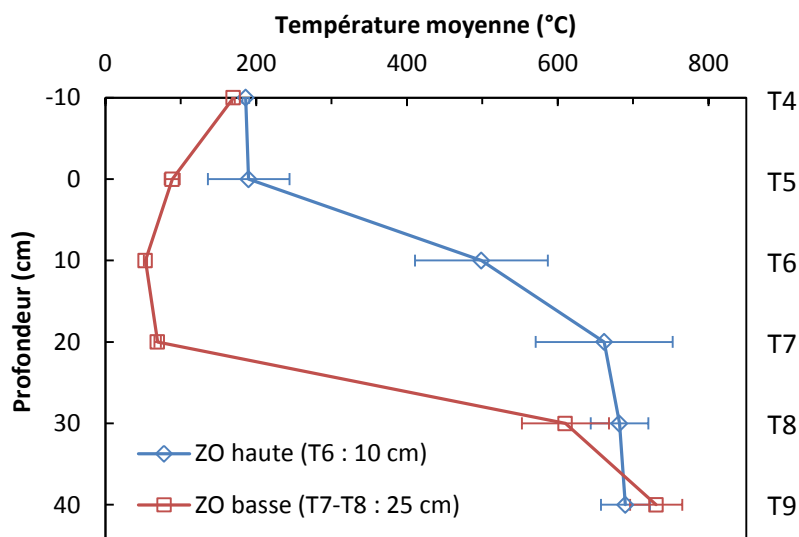


Figure 92 : Profil vertical de températures dans le réacteur pour deux positions de la ZO

Répartition des produits de pyrolyse

La répartition des produits de pyrolyse pour les deux hauteurs de la ZO est illustrée en Figure 93. La hauteur de la ZO n'affecte pas le rendement en char. En revanche, on observe une différence en termes de production de condensables et de gaz permanents.

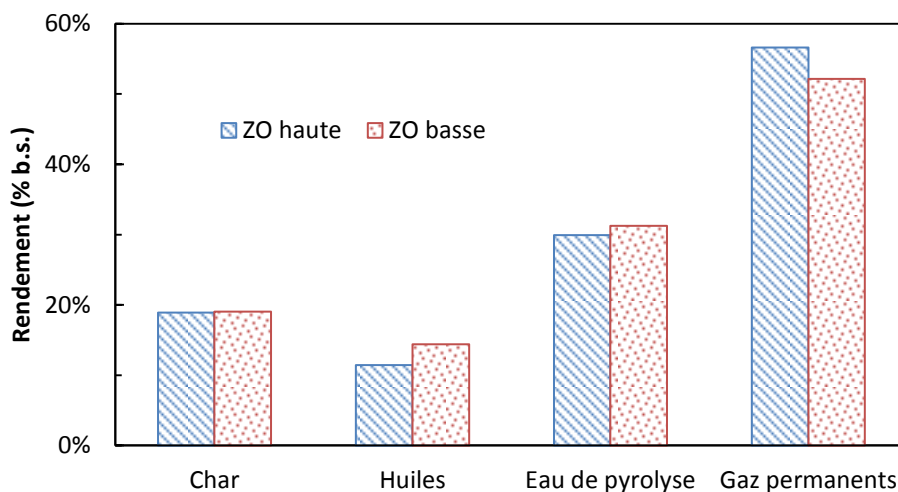


Figure 93 : Répartition des produits de pyrolyse pour deux positions de ZO

Avec une ZO basse, la production d'huiles est supérieure à celle obtenue avec une ZO haute, passant de 11 à 14 % ; inversement, la production globale de gaz permanents passe de 56 à 52 % de la masse de PF sèches. Ces variations de productions avec la hauteur du lit de char sous la ZO montrent l'impact des réactions de craquage des vapeurs de pyrolyse, plus importantes avec une ZO haute.

Les caractéristiques des chars produits sont quasi-identiques pour les deux positions de ZO. Elles sont très proches de celles des chars obtenus à partir de PF 1 (cf. 2.2.1) et ne sont donc pas détaillées ici.

Les productions individuelles des gaz pour les deux hauteurs de ZO sont comparées en Figure 94. L'augmentation globale de production de gaz permanents pour une ZO plus haute est due principalement à l'augmentation de la production de CO₂.

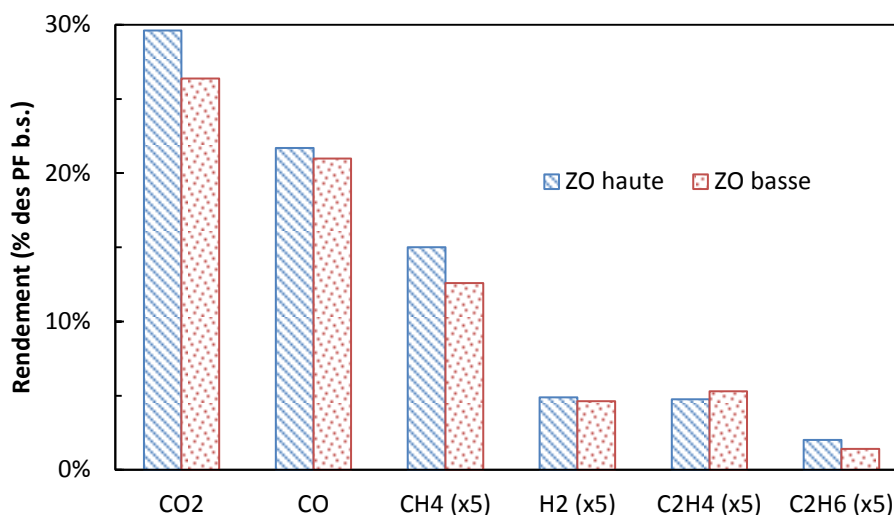


Figure 94 : Rendements en gaz permanents pour deux positions de ZO

Composition des huiles de pyrolyse

Les rendements détaillés des constituants des huiles de pyrolyse sont représentées en Figure 95. La production de la plupart des composés primaires quantifiés diminue lorsque la ZO est plus haute dans le lit fixe : ceci peut s'expliquer par les réactions de craquage, notamment au contact du char. Le composé le plus impacté par le craquage est le glycolaldéhyde : sa production passe de 3 % avec une ZO basse à moins de 1 % avec une ZO haute. Les productions des composés secondaires (phénols et aromatiques) et tertiaires (HAP) en revanche ne sont pas modifiées de manière notable par le changement de position de la ZO.

Ces analyses permettent de quantifier environ 90 % des composés organiques dans les huiles pour une ZO basse. Le total quantifié diminue à 70 % environ pour une ZO haute. Ceci indique que les réactions de craquage des vapeurs de pyrolyse ne produisent pas seulement des gaz, mais aussi des composés organiques légers non-identifiés lors de nos analyses GCMS.

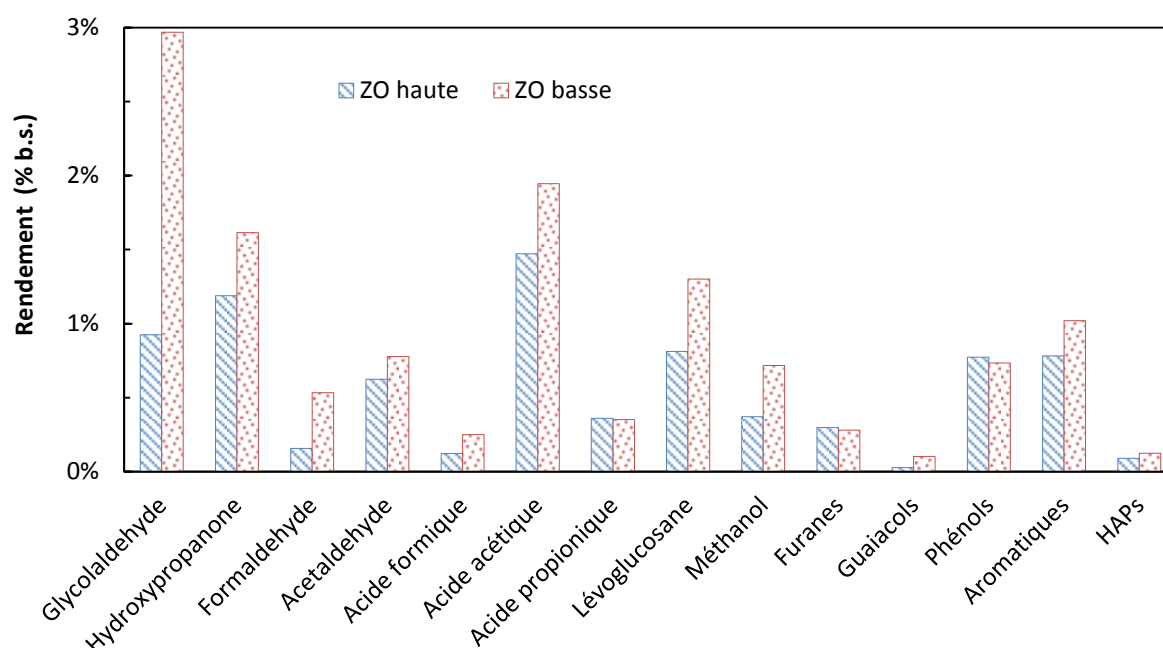


Figure 95 : Rendements détaillés en condensables pour deux positions de ZO

4 Conclusion

Cette étude expérimentale a permis de caractériser le fonctionnement d'un pyrolyseur à lit fixe continu en mode autothermique. Une méthodologie spécifique à ce type de fonctionnement a été développée, afin de se rapprocher du mode de pilotage des installations industrielles.

La présence d'une zone d'oxydation (ZO) d'épaisseur inférieure à 10 cm a été mise en évidence au sein du lit fixe en régime stationnaire. Cette ZO se propage vers la surface du lit fixe, en direction de l'air injecté et des PF fraîches. Cette ZO instaure un gradient de températures important au sein du lit : les températures augmentent d'environ 600°C en l'espace de quelques cm. Au-delà de la ZO, vers le bas du réacteur, les températures moyennes n'évoluent quasiment pas.

Nous avons observé l'établissement d'un régime stationnaire pour une valeur bien précise du ratio des débits d'air et de bois. Pour les PF 1, ce ratio était de 0,50 Nm³/kg de bois sec ; il était de 0,56 Nm³/kg pour les PF 2. Dans les deux cas, le régime stationnaire était caractérisé par le fait que la vitesse de propagation de la ZO était équivalente à la vitesse d'écoulement du lit fixe. Les différences de vitesse d'écoulement des solides en entrée et sortie du réacteur nous ont permis d'estimer la compaction globale du lit à 2,2.

Les produits de la pyrolyse autothermique ont été analysés. La comparaison des résultats avec ceux obtenus précédemment en fonctionnement allothermique permet de mieux comprendre le rôle de l'oxygène dans ce mode de fonctionnement :

- les vapeurs condensables sont oxydées préférentiellement : leur production en sortie du réacteur se situe autour de 15 % des PF sèches entrantes (contre 29 % en fonctionnement allothermique).
- les réactions d'oxydation du char sont négligeables : les chars produits en fonctionnements autothermique et allothermique ont les mêmes caractéristiques et réactivité au CO₂.
- la répartition du contenu énergétique initial des PF dans les gaz incondensables et le char est semblable à celle en fonctionnement allothermique.

Les bilans de matière réalisés ont permis d'établir une équation-bilan globale regroupant les réactions de pyrolyse et d'oxydation mises en jeu dans la ZO pour une expérimentation de référence. Nous en avons déduit la valeur de l'enthalpie de réaction, égale à - 2,65 MJ/kg, soit 12 % du contenu énergétique initial des PF. Le bilan thermique réalisé dans les conditions expérimentales de référence est satisfaisant, avec une erreur d'environ 10%.

La production de vapeurs condensables est également influencée par la position de la ZO dans le lit. Une ZO haute implique en effet un plus long temps de séjour des vapeurs au contact du char ; les réactions de craquage des vapeurs de pyrolyse provoquent l'augmentation de la production de gaz permanents en sortie du réacteur.

Une variation de ± 10 % du débit d'air autour de la valeur de référence ne change pas de manière importante les répartitions des produits en sortie du réacteur. Toutefois, cela suffit à modifier la vitesse de propagation de la ZO, dont la position évolue alors dans le lit fixe.

L'ensemble de ces résultats permet de mieux comprendre le comportement d'un réacteur de pyrolyse à lit fixe continu en mode autothermique. Nous n'avons cependant pas pu caractériser précisément les réactions se produisant dans la ZO. La détermination des profils verticaux de consommation d'O₂ et de production de CO et CO₂ dans la ZO permettrait d'obtenir des informations quantitatives indispensables à une meilleure description de la ZO.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif scientifique de cette thèse était d'améliorer la compréhension de la pyrolyse de plaquettes forestières (PF) en lit fixe continu ; à terme, l'enjeu industriel est l'optimisation des procédés de gazéification étagée. Nous avons abordé cette problématique selon une approche expérimentale à deux échelles, au laboratoire et à l'échelle pilote.

Nous avons tout d'abord développé un réacteur de laboratoire permettant d'étudier spécifiquement le craquage des vapeurs de pyrolyse sur un lit de char dans des conditions opératoires (température et temps de séjour) bien maîtrisées. Il nous a permis d'étudier les réactions de craquage homogène et hétérogène des vapeurs de pyrolyse.

Les réactions de craquage homogène jouent un rôle négligeable jusqu'à 500°C. Pour un temps de séjour de 2 secondes, la conversion des vapeurs de pyrolyse atteint 13 et 41 % à 600 et 700°C respectivement. Cette conversion résulte en la production majoritaire de CO (plus de 50 % vol. des gaz produits), puis de CH₄ et H₂ (15 % vol. chacun à 700°C). En ce qui concerne les vapeurs organiques condensables, leur composition change peu entre 400 et 600°C : dans cette plage de température, les guaiacols (issus de la dégradation de la lignine) semblent être les composés les plus sensibles au craquage thermique.

L'ajout d'un lit de char dans le réacteur de craquage, produit à partir des mêmes plaquettes forestières que celles utilisées dans le réacteur de pyrolyse, a provoqué une augmentation remarquable de la conversion des vapeurs de pyrolyse. Le rôle catalytique du char sur le craquage des vapeurs de pyrolyse est notable dès 400°C, avec une conversion de 9 %, augmentant à 35 % à 600°C pour un temps de séjour de 2 secondes.

A 400 et 500°C, la présence de char favorise principalement la production de CO₂ et de CO. A 600°C, la production de H₂ due aux réactions hétérogènes seules augmente de manière très importante par rapport à celle des autres gaz permanents. Cette tendance est accompagnée d'une augmentation nette de la teneur en composés secondaires dans les condensables (phénols et aromatiques simples). Il semble donc que la présence de char joue un rôle important dans les réactions d'aromatisation liées à la maturation des vapeurs de pyrolyse.

Pour aller plus loin dans la compréhension de ces réactions hétérogènes, il serait intéressant d'étudier les caractéristiques physico-chimiques des chars (porosité, état de surface, présence de sites oxygénés et de matières minérales) en relation avec leur réactivité.

La deuxième partie de notre étude a porté sur la caractérisation des produits de pyrolyse dans une installation pilote fonctionnant en lit fixe continu, le CFiBR (*Continuous Fixed Bed Reactor*). Un important travail d'adaptation du pilote a permis de réaliser des expérimentations en fonctionnement allothermique puis autothermique. Nous avons mis au point des méthodologies spécifiques d'échantillonnage et d'analyse des produits. En particulier, l'échantillonnage des produits gazeux a nécessité l'adaptation du *tar protocol* aux spécificités de nos expérimentations. L'analyse de ces vapeurs condensables a permis d'identifier et de quantifier entre 50 et 75 % du total des composés organiques dans les condensables.

Une première étude expérimentale a été menée afin de caractériser l'influence de la température et de la hauteur de lit sur les produits de la pyrolyse en fonctionnement allothermique. Une large plage de température, représentative des conditions opératoires industrielles, a été étudiée (350–670°C) : l'étude détaillée des répartitions et des caractéristiques des produits apporte des données nouvelles et essentielles pour la modélisation et le dimensionnement de procédés de pyrolyse continue ou de gazéification étagée.

La température a un impact très important sur la qualité du char produit en lit fixe continu. Le taux de matières volatiles résiduelles dans les chars passe de plus de 30 % à 360°C à moins de 5 % à 670°C. En revanche, l'augmentation de la hauteur de lit, et donc du temps de séjour du char, n'a que peu d'influence sur les propriétés du char en sortie.

La température de pyrolyse joue également un rôle important sur les compositions des produits condensables et des gaz permanents en sortie du réacteur. Au-delà de 450°C, la production de gaz permanents augmente aux dépens de celle des vapeurs condensables de pyrolyse, en raison des réactions de craquage. Comme nous l'avons observé au laboratoire, ces réactions de craquage en présence de char produisent de grandes quantités de CO et de CO₂, responsables d'un changement de la répartition de l'oxygène entre les produits.

Le deuxième volet de cette étude expérimentale a permis de caractériser le fonctionnement du pyrolyseur en mode autothermique. Une méthodologie spécifique à ce type de fonctionnement a été développée, afin de se rapprocher du mode de pilotage des installations industrielles.

La présence d'une zone d'oxydation (ZO) de faible épaisseur a été mise en évidence au sein du lit fixe. Cette ZO se propage vers la surface du lit fixe, en direction de l'air injecté et des plaquettes forestières. La présence de cette ZO implique un gradient de température important au sein du lit : les températures augmentent d'environ 600°C sur une épaisseur inférieure à 10 cm. Au-delà de la ZO, vers le bas du réacteur, les températures n'évoluent quasiment pas.

Nous avons observé l'établissement d'un régime stationnaire pour une valeur bien précise du ratio des débits d'air et de bois. Il était de 0,50 et 0,56 Nm³/kg de bois sec pour les deux types de plaquettes utilisés.

Les produits de la pyrolyse autothermique ont été analysés. La comparaison des résultats avec ceux obtenus précédemment en fonctionnement allothermique a permis de mieux comprendre les réactions se déroulant dans la ZO :

- Les vapeurs organiques condensables de pyrolyse sont les produits préférentiellement oxydés : leur production en sortie du réacteur se situe autour de 15 % des PF sèches entrantes (contre 29 % en fonctionnement allothermique).
- Les réactions d'oxydation du char sont négligeables : les chars produits en fonctionnements autothermique et allothermique ont les mêmes caractéristiques et réactivité au CO₂.
- La répartition du contenu énergétique initial des PF dans les gaz incondensables et le char est semblable à celle en fonctionnement allothermique.

Les bilans de matière et les analyses des produits ont permis d'établir une équation bilan globale regroupant les réactions de pyrolyse et d'oxydation en jeu dans la ZO pour une expérimentation de référence. Nous en avons déduit la valeur de l'enthalpie de réaction, égale à - 2,65 MJ/kg. Le bilan thermique réalisé dans les conditions expérimentales de référence est satisfaisant, avec une erreur d'environ 10 %.

Une variation de ± 10 % du débit d'air en entrée du réacteur n'a pas d'influence notable sur les répartitions des produits (la production de CO₂ et CO augmente faiblement avec le débit d'air, le rendement en char n'est pas influencé) ni sur les températures observées. En revanche, la production de vapeurs condensables est influencée par la position de la ZO dans le lit : une ZO haute implique un plus long temps de séjour des vapeurs au contact du char et donc l'augmentation de la quantité de gaz permanents en sortie du réacteur.

L'ensemble de ces résultats à l'échelle pilote constitue une base de données originale sur la pyrolyse en lit fixe continu. Néanmoins, la poursuite de l'étude de la pyrolyse oxydante à l'échelle pilote est indispensable pour comprendre l'impact des conditions opératoires et de la nature de la biomasse sur la propagation de la zone d'oxydation dans ce milieu poreux. Les outils expérimentaux développés pourraient encore être améliorés en termes d'instrumentation dans le but de caractériser avec plus de précision cette zone d'oxydation.

Par ailleurs, la mise en place d'un modèle numérique de ce lit fixe continu permettra de valoriser pleinement cette étude expérimentale. Il apportera de nouvelles réponses quant au rôle des différents phénomènes et de leur couplage sur les produits de pyrolyse ainsi que sur le comportement et le pilotage de ce type de réacteur.

Nomenclature et abréviations

$[cond]$	Concentration en vapeurs condensables	kg.m^3
$[i]$	Concentration en gaz i	%
A	Teneur massique en cendres sur base sèche	%
C_p	Capacité calorifique à pression constante	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
d	Diamètre	m
$d.i.$	Diamètre interne	m
E_a	Energie d'activation	J.mol^{-1}
ER	Equivalence ratio	-
h	Coefficient de transfert convectif	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
\dot{h}	Débit enthalpique	W
h_f°	Enthalpie standard de formation	J.mol^{-1}
k	Constante cinétique	s^{-1}
K_0	Facteur pré-exponentiel	s^{-1}
l	Longueur	m
M	Masse molaire	kg.mol^{-1}
m	Masse	kg
Pe	Nombre de Péclet	-
Q	Débit volumique	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
\dot{Q}	Pertes thermiques	W
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R^2	Coefficient de détermination	-
Re	Nombre de Reynolds	-
S	Surface	m^2
T	Température	K
t	Temps	s
V_{craq}	Volume de la zone isotherme de craquage	l
V_m	Volume molaire	l.mol^{-1}
v	Vitesse	m.s^{-1}
X	Taux de conversion massique	%
X	Teneur massique en élément X sur base sèche	%
Y	Répartition élémentaire dans les produits de pyrolyse	

Lettres grecques

$\Delta_r H^\circ$	Enthalpie standard de réaction	J.mol^{-1}
η	Rendement massique sur base sèche	%
ε	Porosité interparticulaire	-
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
ρ	Masse volumique	kg.m^3
τ	Temps de séjour	s

Exposant

cond	Condensables humides
gaz	Gaz permanents
hum	Humidité des PF
moy	Moyen
prop	Propane
théo	Théorique
tot	Total

Indice

air	Air injecté dans les brûleurs
char	Char
cond	Condensables
craq	En sortie du réacteur de craquage
ech	Echantillonné
gaz	Gaz permanents
hétéro	Hétérogène
homo	Homogène
lit	Lit de particules char
orga	Condensables secs
PF	Plaquettes forestières
prop	Propane
pyro	En sortie du réacteur de pyrolyse
pyrox	Pyrolyse oxydante

Abréviations

AA	Acide acétique
ANR	Agence nationale de la recherche
ATG	Analyse thermo-gravimétrique
b.s.	Base sèche
CFB	Lit fluidisé circulant
CFiBR	Continuous fixed bed reactor
CHL	Cellulose-hémicellulose-lignine
DTG	Thermo-gravimétrie différentielle
EEHV	Ester éthylique d'huile végétale
EMHV	Ester méthylique d'huile végétale
EnR	Energie renouvelable
ER	Equivalence ratio
ETBE	Ethyl-tertiobutylether
FT	Fischer-Tropsch
GA	Glycolaldéhyde
GC	Chromatographie gazeuse
GES	Gaz à effet de serre
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HP	Hydroxypropanone
LG	Lévoglucosane

MS	Spectrométrie de masse
MVR	Matières volatiles résiduelles
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
RP	Réacteur piston
TPD	Désorption en température programmée
ZO	Zone d'oxydation

Liste des figures

Figure 1 : Augmentation de la consommation énergétique globale prévue pour 2030 (en tonnes équivalent pétrole par habitant)	5
Figure 2 : Mécanismes d'échange de carbone entre les différents stocks [1]. Les flèches représentent les flux annuels de carbone sans influence anthropique (en noir) et en tenant compte de l'influence anthropique (en rouge), les données en rouge dans les différents stocks sont les variations estimées de chaque stock depuis le début de l'ère industrielle (1750)	6
Figure 3 : Evolution de la concentration en CO ₂ atmosphérique [1]	6
Figure 4 : Production totale d'énergie primaire par type de source en Mtoe (Millions de tonnes d'équivalent pétrole, d'après [2])	8
Figure 5 : Les différentes voies de conversion de la biomasse (d'après [3]).....	9
Figure 6 : Production d'énergie à partir de biomasse dans le monde [5]	11
Figure 7 : Produits de la pyrolyse de biomasse	13
Figure 8 : Schéma de principe (gauche) et exemple (droite) de meule traditionnelle de carbonisation de bois.	14
Figure 9 : Schéma de principe d'un procédé de carbonisation continue autothermique (Groupe Bordet).....	15
Figure 10 : Schéma de principe d'un CFB [12].....	16
Figure 11 : Schéma de principe d'un réacteur de gazéification à lit fixe contre-courant	18
Figure 12 : Schéma de principe d'un réacteur de gazéification à lit fixe à co-courant	19
Figure 13 : Schéma de principe d'un réacteur de gazéification à lit fluidisé circulant.....	20
Figure 14 : Schéma du réacteur de gazéification étagée NOTAR®	22
Figure 15 : Structure anatomique schématique du bois (d'après Harrington, 1998)	29
Figure 16 : Polymère de cellulose (le motif entre crochets est appelé cellobiose)	30
Figure 17 : Principaux sucres rencontrés dans les hémicelluloses.....	30
Figure 18 : Exemple de structure de lignine naturelle (d'après Adler, 1977)	31
Figure 19 : Principaux monomères de la lignine (alcools sinapylique, coniférylique et p-coumarylique)	31
Figure 20 : Courbes ATG/ATD de différents conifères en chauffe lente (5°C/min) d'après [25]	33

Figure 21 : ATG (pertes de masse) et ATD (vitesses de perte de masse) des composants de la biomasse [28]	35
Figure 22 : DTG d'un échantillon de hêtre (cercles) et modélisation par la DTG des CHL isolés (courbes) [25]	36
Figure 23 : Principaux produits de la pyrolyse de mélanges artificiels de (a) lignine et cellulose et (b) xylane et cellulose, déterminés par TG-MS [20]	39
Figure 24 : Schéma global des réactions de pyrolyse.....	40
Figure 25 : Rendement massique en huiles de pyrolyse pour différentes biomasses vs. température de pyrolyse [44]	41
Figure 26 : Schéma réactionnel du craquage homogène des vapeurs de pyrolyse	42
Figure 27 : Taux de conversion théoriques des vapeurs de pyrolyse en fonction du temps de séjour pour différents paramètres cinétiques (déterminés dans [45, 51, 53, 54]) pour des températures de craquage de 500°C (gauche) et 700°C (droite)	43
Figure 28 : Composition relative des huiles de pyrolyse par classes de goudrons en fonction de la température de craquage [57]	44
Figure 29 : Production de gaz vs. température de craquage des vapeurs de pyrolyse (d'après [51])..	45
Figure 30 : Comparaison des courbes DTG de pyrolyse de pin en atmosphère inerte et en présence d'O ₂ à différentes concentrations dans l'azote [76].....	50
Figure 31 : Différence entre le reverse (haut) et le forward smoldering (bas)	52
Figure 32 : Schéma détaillé de la structure d'un front de reverse smoldering [86]	52
Figure 33 : Réacteur expérimental d'étude de combustion de biomasse en lit fixe [87]	53
Figure 34 : Températures lors de la propagation de la zone réactionnelle dans un lit fixe [88]	54
Figure 35 : Schéma du montage expérimental	61
Figure 36 : Enceinte et réacteur de pyrolyse	62
Figure 37 : Serpentin et bulleur utilisés dans le système de condensation	64
Figure 38 : Montée en température des PF dans le réacteur de pyrolyse (mise en chauffe à $t=0$).....	65
Figure 39 : Profils de températures axiaux dans le réacteur pour différentes températures de consigne.....	66
Figure 40 : Les trois réacteurs de craquage utilisés	68
Figure 41 : Débit et cumul de production des gaz permanents en sortie du réacteur de pyrolyse.....	73
Figure 42 : Rendements en fonction de la température de craquage ($t_s = 2$ s)	76
Figure 43 : Taux de conversion des vapeurs de pyrolyse à différentes températures en fonction du temps de séjour (craquage homogène)	77
Figure 44 : Productions de gaz permanents dues uniquement au craquage homogène à différentes températures ($t_s = 2$ s, comparaison avec pyrolyse seule).....	78

Figure 45 : Teneurs massiques des composés organiques majoritaires pour différentes températures de craquage ($t_s = 2$ s)	79
Figure 46 : Teneurs massiques des composés organiques minoritaires (regroupés par familles chimiques) dans les condensats pour différentes températures de craquage ($t_s = 2$ s)	80
Figure 47 : Rendements pour différentes températures de craquage (sur lit de char, $t_s = 2$ s)	83
Figure 48 : Taux de conversion des vapeurs par craquage homogène et sur lit de char ($t_s = 2$ s)	83
Figure 49 : Productions dues au craquage sur lit de char à différentes températures ($t_s = 2$ s)	84
Figure 50 : Productions dues uniquement au craquage hétérogène à différentes températures ($t_s = 2$ s)	84
Figure 51 : Comparaison des teneurs relatives en composés organiques majoritaires après craquage sur lit de char à différentes températures ($t_s = 2$ s)	85
Figure 52 : Comparaison des teneurs relatives en composés organiques minoritaires après craquage sur lit de char à différentes températures ($t_s = 2$ s)	86
Figure 53 : Comparaison des cinétiques de craquage homogène et hétérogène en fonction de la température	87
Figure 54 : Schéma du CFiBR	90
Figure 55 : Régime stationnaire à 475°C (hauteur de lit : 25 cm ; thermocouple de contrôle : T7)	93
Figure 56 : Schéma de la ligne d'échantillonnage	95
Figure 57 : Estimation du rendement en char par pesée des solides en sortie du réacteur	98
Figure 58 : Comparaison des rendements en char estimés par deux méthodes	99
Figure 59 : Rendement en char en fonction de la température finale de pyrolyse dans le réacteur Aligator	101
Figure 60 : Rendement en fonction du taux de MVR dans les chars produits sur Aligator	102
Figure 61 : Taux de MVR dans les chars produits sur Aligator et sur CFiBR	102
Figure 62 : Profils de températures dans le lit en régime stationnaire (moyennes sur 30 min)	104
Figure 63 : Temps de séjours estimés pour les solides en fonction de la température de pyrolyse pour différentes conditions opératoires (barres d'erreur : masse volumique du char diminuée de 20 g/l)	106
Figure 64 : Temps de séjour des gaz dans le lit fixe de char (zone « passive ») dans la plage de températures étudiée, pour deux hauteurs de lit	108
Figure 65 : Rendements massiques des produits de pyrolyse en fonction de la température de pyrolyse pour une hauteur de lit de 25 cm	109
Figure 66 : Teneurs massiques en MVR dans les chars en fonction de la température de pyrolyse et de la hauteur de lit	110
Figure 67 : Rendements en char en fonction de la température moyenne de pyrolyse	111

Figure 68 : Composition élémentaire des chars en fonction de la température de pyrolyse (C et O sur l'axe des ordonnées de gauche et H sur celui de droite)	111
Figure 69 : Production de gaz permanents en fonction de la température de pyrolyse	112
Figure 70 : Compositions volumiques des gaz de pyrolyse à différentes températures pour une hauteur de lit de 25 cm (gauche) et 45 cm (droite)	113
Figure 71 : Rendements massiques en gaz permanents	114
Figure 72 : Rendement en eau de pyrolyse et composés organiques	115
Figure 73 : Rendement massique des principaux composés primaires et secondaires pour différentes températures de pyrolyse et hauteurs de lit	117
Figure 74 : Répartition du carbone des PF dans les produits de pyrolyse à trois températures pour un lit de 25 cm (gauche) et 45 cm (droite)	120
Figure 75 : Répartition de l'oxygène des PF dans les produits de pyrolyse à trois températures pour un lit de 25 cm (gauche) et 45 cm (droite)	120
Figure 76 : Répartition de l'hydrogène des PF dans les produits de pyrolyse à trois températures pour un lit de 25 cm (gauche) et 45 cm (droite)	120
Figure 77 : Répartition du contenu énergétique initial des PF entre les produits de pyrolyse en fonction des conditions opératoires	122
Figure 78 : Schéma de la nouvelle configuration du CFiBR pour le fonctionnement autothermique	126
Figure 79 : Evolution des températures mesurées dans le CFiBR lors du démarrage d'une expérience en fonctionnement autothermique	127
Figure 80 : Evolution des températures dans le lit fixe en régime stationnaire	128
Figure 81 : Températures au sein du lit fixe (ZO autour de T6)	129
Figure 82 : Températures du lit fixe mesurées durant un régime stationnaire (haut) ; profil vertical des températures moyennées et leurs plages de variation (bas)	130
Figure 83 : Profils de températures en fonctionnement autothermique et allothermique	132
Figure 84 : Comparaison des répartitions des produits de pyrolyse auto- et allothermique	133
Figure 85 : Conversion des chars au cours du temps (gauche) et réactivité en fonction de la conversion (droite) lors de la gazéification au CO ₂ (900°C, 20 % CO ₂ dans N ₂)	135
Figure 86 : Rendements détaillés en condensables organiques selon le mode de fonctionnement .	137
Figure 87 : Rendements massiques détaillés en gaz permanents en fonctionnement auto- et allothermique	137
Figure 88 : Répartition de C, H et O provenant des PF (et de l'air) dans les produits de pyrolyse pour les deux modes de fonctionnement.....	139
Figure 89 : Répartition du contenu énergétique des PF dans les produits de pyrolyse autothermique	142

Figure 90 : Répartition des produits de pyrolyse pour différents ratios air/PF, en % des PF sèches entrantes	145
Figure 91 : Rendements détaillés en gaz permanents pour différents ratios air/PF	145
Figure 92 : Profil vertical de températures dans le réacteur pour deux positions de la ZO	147
Figure 93 : Répartition des produits de pyrolyse pour deux positions de ZO	147
Figure 94 : Rendements en gaz permanents pour deux positions de ZO	148
Figure 95 : Rendements détaillés en condensables pour deux positions de ZO.....	149
Figure 96 : Exemples de chromatogramme de condensats obtenus par méthode splitless en TIC (haut) et en SIM (bas).....	178
Figure 97 : Représentation d'Arrhenius pour le craquage homogène et hétérogène des vapeurs de pyrolyse	180
Figure 98 : Montage expérimental utilisé pour la détermination du rendement en char.....	181
Figure 99 : Evolution du Cp avec la température pour les gaz légers	183
Figure 100 : Evolution du Cp avec la température pour les condensables majoritaires et le carbone	184

Liste des tableaux

Tableau 1 : Conditions opératoires rencontrées dans différents procédés de pyrolyse	13
Tableau 2 : Conditions opératoires rencontrées dans différents procédés de pyrolyse	17
Tableau 3 : Compositions moyennes massiques de bois de feuillus et de résineux [18] et d'autres biomasses	28
Tableau 4 : Caractéristiques de la pyrolyse des polymères végétaux.....	38
Tableau 5 : Conditions opératoires et paramètres cinétiques déterminés pour le craquage des vapeurs de pyrolyse en phase homogène (d'après [16]).	42
Tableau 6 : Comparaison des effets d'un lit de char sur le craquage des vapeurs de pyrolyse tel qu'observé par différents auteurs (différences nettes par rapport au craquage thermique seul)	48
Tableau 7 : Caractéristiques des PF utilisées.....	71

Tableau 8: Répartition des produits en sortie du réacteur de pyrolyse	72
Tableau 9 : Production de gaz permanents dans le réacteur de pyrolyse (en Nml/g de PF)	72
Tableau 10 : Plages de temps de séjour des gaz en craquage homogène	75
Tableau 11: Caractéristiques du char employé pour le craquage hétérogène	81
Tableau 12 : Paramètres cinétiques déterminés pour le craquage des vapeurs de pyrolyse.....	87
Tableau 13 : Composition de l'atmosphère générée par les bruleurs air/propane du CFiBR	92
Tableau 14 : Caractéristiques des plaquettes forestières utilisées lors de cette étude	103
Tableau 15 : Paramètres utilisés pour l'estimation des temps de séjour des solides dans le CFiBR ..	106
Tableau 16 : Composition molaire des produits de pyrolyse pour différentes conditions opératoires	121
Tableau 17 : Conditions opératoires pour les résultats présentés	132
Tableau 18 : Rendements en produits de pyrolyse autothermique en régime stationnaire.....	133
Tableau 19 : Analyses des chars auto- et allothermique	134
Tableau 20 : Compositions élémentaires massiques des produits de pyrolyse selon le mode de fonctionnement.....	138
Tableau 21 : Formules brutes du bois, du char et des huiles sèches obtenues en pyrolyse autothermique	140
Tableau 22 : Valeurs des enthalpies standards de formation déterminées pour les réactifs et les produits de pyrolyse autothermique présentés dans le Tableau 21	140
Tableau 23 : Débits enthalpiques entrants et sortants (en kW)	142
Tableau 24 : Critère de Péclet axial pour les conditions opératoires étudiées.....	174
Tableau 25 : Conditions opératoires du chromatographe pour les analyses GC-MS.....	175
Tableau 26 : Liste des composés quantifiés dans les condensats de pyrolyse par GC-MS	176
Tableau 27 : Conditions opératoires de la μ GC.....	178
Tableau 28 : Paramètres employés pour le calcul des $C_p(T)$ linéarisés	184

Bibliographie

1. Pachauri, R.K. and A. Reisinger, *Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des groupes de travail I, II et III au quatrième rapport d'évaluation du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*. 2007, GIEC: Genève, Suisse.
2. *Key World Energy Statistics*. 2012, International Energy Agency.
3. Slade, R., R. Saunders, R. Gross, and A. Bauen, *Energy from biomass: the size of the global resource*. 2011, Imperial College Centre for Energy Policy and Technology and UK Energy Research Centre: London.
4. Faaj, A., *Potential contribution of bioenergy to the worlds future energy demand*. 2008, IEA Bioenergy.
5. *Technology Roadmap, Bioenergy for heat and power*. 2012, International Energy Agency.
6. Rettenmaier, N., A. Schorb, and S. Köppen, *Status of biomass resource assessments*. 2010, Biomass Energy Europe.
7. Antonini, G. and M. Hazi, *Pyrolyse - Gazéification de déchets solides*. 2004, ADEME.
8. Schenkel, Y., P. Bertaux, S. Vanwijnsberghe, and J. Carre, *An evaluation of the mound kiln carbonization technique*. *Biomass and Bioenergy*, 1998. **14**(5-6): p. 505-516.
9. Agirre, I., T. Griessacher, G. Rösler, and J. Antrekowitsch, *Production of charcoal as an alternative reducing agent from agricultural residues using a semi-continuous semi-pilot scale pyrolysis screw reactor*. *Fuel Processing Technology*.
10. Lin, J.-C.M., *Development of a high yield and low cycle time biomass char production system*. *Fuel Processing Technology*, 2006. **87**(6): p. 487-495.
11. Antal, M.J. and M. Gronli, *The Art, Science, and Technology of Charcoal Production* *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003. **42**(8): p. 1619-1640.
12. Bridgwater, A.V., *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. *Biomass and Bioenergy*, Overcoming Barriers to Bioenergy: Outcomes of the Bioenergy Network of Excellence 2003-2009, 2012. **38**(0): p. 68-94.
13. Mermoud, F., *Gazéification du charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu*. 2006, Institut National Polytechnique de Toulouse.
14. Tagutchou, J.P., *Thèse : Gazéification du charbon de plaquettes forestières: particule isolée et lit fixe continu*. 2008, Université de Perpignan.
15. Teixeira, G., *Gazéification du charbon de granulés de bois : comportement thermochimique et mécanique du lit fixe continu*. 2012, Université de Toulouse.
16. Di Blasi, *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008. **34**(1): p. 47-90.
17. Anca-Couce, A., N. Zobel, and H.A. Jakobsen, *Multi-scale modeling of fixed-bed thermo-chemical processes of biomass with the representative particle model: Application to pyrolysis*. *Fuel*, 2012.
18. Sjostrom, E., *Wood chemistry: Fundamentals and applications*. Sans Diego, Academic Press, Inc., 1993.

19. Uçar, S. and S. Karagoz, *The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **84**(2): p. 151-156.
20. Worasuwannarak, N., T. Sonobe, and W. Tanthapanichakoon, *Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **78**(2): p. 265-271.
21. Theander, O., *Cellulose, hemicellulose and extractives*, in *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*, Overend R.P, Milne T.A, and Mudge L.K, Editors. 1985, Elsevier Applied Science Publishers.
22. Antal, M.J., S.G. Allen, X. Dai, B. Shimizu, M.S. Tam, and M. Gronli, *Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **39**(11): p. 4024-4031.
23. Hillis, W.E., *Wood and biomass ultra structure*, in *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*, Overend R.P, Milne T.A, and Mudge L.K, Editors. 1985, Elsevier Applied Science Publishers.
24. Hromádková, Z., J. Kováčiková, and A. Ebringerová, *Study of the classical and ultrasound-assisted extraction of the corn cob xylan*. Industrial Crops and Products, 1999. **9**(2): p. 101-109.
25. Gronli, M.G., G. Varhegyi, and C. Di Blasi, *Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**(17): p. 4201-4208.
26. Branca, C., A. Albano, and C. Di Blasi, *Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization*. Thermochimica Acta, 2005. **429**(2): p. 133-141.
27. Pattanotai, T., H. Watanabe, and K. Okazaki, *Experimental investigation of intraparticle secondary reactions of tar during wood pyrolysis*. Fuel 10th Japan/China Symposium on Coal and C1 Chemistry, 2013. **104**(0): p. 468-475.
28. Yang, H., R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, and C. Zheng, *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1781-1788.
29. Wu, Y.-m., Z.-l. Zhao, H.-b. Li, and F. He, *Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009. **37**(4): p. 427-432.
30. Jiang, G., D.J. Nowakowski, and A.V. Bridgwater, *A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis*. Thermochimica Acta, 2010. **498**(1-2): p. 61-66.
31. Couhert, C., J.-M. Commandre, and S. Salvador, *Failure of the component additivity rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950°C*. Biomass and Bioenergy, 2009. **33**(2): p. 316-326.
32. Raveendran, K., A. Ganesh, and K.C. Khilar, *Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components*. Fuel, 1996. **75**(8): p. 987-998.
33. Liu, Q., Z. Zhong, S. Wang, and Z. Luo, *Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **90**(2): p. 213-218.
34. Skreiberg, A., O. Skreiberg, J. Sandquist, and L. Sorum, *TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures*. Fuel, 2011. **90**(6): p. 2182-2197.
35. Miller, B., *A generalized biomass pyrolysis model based on surimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics*. 1996.

36. Manya, J.J., E. Velo, and L. Puigjaner, *Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **42**(3): p. 434-441.
37. Hu, S., A. Jess, and M. Xu, *Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models*. Fuel, 2007. **86**(17-18): p. 2778-2788.
38. Liu, Q., C. Lv, Y. Yang, F. He, and L. Ling, *Study on the pyrolysis of wood-derived rayon fiber by thermogravimetry-mass spectrometry*. Journal of Molecular Structure, 2005. **733**(1-3): p. 193-202.
39. Piskorz, J., D. Radlein, and D.S. Scott, *On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1986. **9**(2): p. 121-137.
40. Ball, R., A.C. McIntosh, and J. Brindley, *Feedback processes in cellulose thermal decomposition: implications for fire-retarding strategies and treatments*. Combustion Theory and Modelling, 2004. **8**(2): p. 281-291.
41. Milosavljevic, I., V. Oja, and E.M. Suuberg, *Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996. **35**(3): p. 653-662.
42. Wu, *Pyrolysis characteristics of technical alkali lignin*. Journal of Beijing Forestry University, 2008.
43. Fushimi, C., S. Katayama, and A. Tsutsumi, *Elucidation of interaction among cellulose, lignin and xylan during tar and gas evolution in steam gasification*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **86**(1): p. 82-89.
44. Demirbas, A., *The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(6): p. 591-597.
45. Boroson, M.L., J.B. Howard, J.P. Longwell, and W.A. Peters, *Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars*. AIChE Journal, 1989. **35**(1): p. 120-128.
46. Rath, J. and G. Staudinger, *Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood*. Fuel, 2001. **80**(10): p. 1379-1389.
47. Liden, A.G., F. Berrutil, and D.S. Scott, *A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass*. Chemical Engineering Communications, 1988. **65**(1): p. 207-221.
48. Font, R., A. Marcilla, J. Devesa, and E. Verdù, *Kinetic study of the flash pyrolysis of almond shells in a fluidized bed reactor at high temperatures*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1993. **27**(2): p. 245-273.
49. Cozzani, V., C. Nicolella, L. Petarca, M. Rovatti, and L. Tognotti, *A Fundamental Study on Conventional Pyrolysis of a Refuse-Derived Fuel*. Ind. Eng. Chem. Res., 1995. **34**(6): p. 2006-2020.
50. Garcia, A.N., R. Font, and A. Marcilla, *Kinetic study of the flash pyrolysis of municipal solid waste in a fluidized bed reactor at high temperature*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1995. **31**(0): p. 101-121.
51. Morf, P., P. Hasler, and T. Nussbaumer, *Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips*. Fuel, 2002. **81**(7): p. 843-853.
52. Fagbemi, L., L. Khezami, and R. Capart, *Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar*. Applied Energy, 2001. **69**(4): p. 293-306.

53. Baumlín, S., F. Broust, M. Ferrer, N. Meunier, E. Marty, and J. Lédé, *The continuous self stirred tank reactor: measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours*. Chemical Engineering Science, 2005. **60**(1): p. 41-55.
54. Antal, M.J., *A review of the vapor phase pyrolysis of biomass derived volatile matter*, in *Fundamentals of biomass thermochemical conversion*, M.T.A. Overend R.P, Mudge L.K, Editor. 1985, Elsevier. p. 511-537.
55. Hosoya, T., H. Kawamoto, and S. Saka, *Secondary reactions of lignin-derived primary tar components*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **83**(1): p. 78-87.
56. Li, S., J. Lyons-Hart, J. Banyasz, and K. Shafer, *Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis*. Fuel, 2001. **80**(12): p. 1809-1817.
57. Milne, T.A., R.J. Evans, *Biomass gasifier "tars": their nature, formation and conversion*. 1998: National Renewable Energy Laboratory.
58. Zhang, Y., S. Kajitani, M. Ashizawa, and Y. Oki, *Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace*. Fuel, 2010. **89**(2): p. 302-309.
59. Chen, Y., Y.-h. Luo, W.-g. Wu, and Y. Su, *Experimental Investigation on Tar Formation and Destruction in a Lab-Scale Two-Stage Reactor*. Energy & Fuels, 2009. **23**(9): p. 4659-4667.
60. Su, Y., Y. Luo, Y. Chen, W. Wu, and Y. Zhang, *Experimental and numerical investigation of tar destruction under partial oxidation environment*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(8): p. 1513-1524.
61. Minkova, V., S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Björnbom, T. Budinova, M. Stefanova, and L. Lakov, *Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide*. Fuel Processing Technology, 2000. **62**(1): p. 45-52.
62. Minkova, V., M. Razvigorova, E. Bjornbom, R. Zanzi, T. Budinova, and N. Petrov, *Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass*. Fuel Processing Technology, 2001. **70**(1): p. 53-61.
63. Mohamed, A.R., M. Mohammadi, and G.N. Darzi, *Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(6): p. 1591-1599.
64. Pastor-Villegas, J. and C.J. Duran-Valle, *Pore structure of activated carbons prepared by carbon dioxide and steam activation at different temperatures from extracted rockrose*. Carbon, 2002. **40**(3): p. 397-402.
65. Figueiredo, J.L., M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, and J.J.M. Òrfão, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 1999. **37**(9): p. 1379-1389.
66. Moliner, R., I. Suelves, M.J. Lazaro, and O. Moreno, *Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(3): p. 293-300.
67. Dufour, A., A. Celzard, V. Fierro, E. Martin, F. Broust, and A. Zoulalian, *Catalytic decomposition of methane over a wood char concurrently activated by a pyrolysis gas*. Applied Catalysis A: General, 2008. **346**(1-2): p. 164-173.
68. Abu El-Rub, Z., E.A. Bramer, and G. Brem, *Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction*. Fuel, 2008. **87**(10-11): p. 2243-2252.
69. Nitsch, X., *Craquage et reformage des goudrons de gazéification de biomasse en phases homogène et hétérogène*. 2012, Université de Perpignan Via Domitia.

70. Boroson, M.L., J.B. Howard, J.P. Longwell, and W.A. Peters, *Heterogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces*. Energy & Fuels, 1989. **3**: p. 735-740.
71. Sun, Q., S. Yu, F. Wang, and J. Wang, *Decomposition and gasification of pyrolysis volatiles from pine wood through a bed of hot char*. Fuel, 2011. **90**(3): p. 1041-1048.
72. Gilbert, P., C. Ryu, V. Sharifi, and J. Swithenbank, *Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed*. Bioresource Technology, 2009. **100**(23): p. 6045-6051.
73. Munir, S., S.S. Daood, W. Nimmo, A.M. Cunliffe, and B.M. Gibbs, *Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres*. Bioresource Technology, 2009. **100**(3): p. 1413-1418.
74. Fang, M.X., D.K. Shen, Y.X. Li, C.J. Yu, Z.Y. Luo, and K.F. Cen, *Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006. **77**(1): p. 22-27.
75. Senneca, O., *Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(1): p. 87-97.
76. Anca-Couce, A., N. Zobel, A. Berger, and F. Behrendt, *Smouldering of pine wood: Kinetics and reaction heats*. Combustion and Flame, 2012. **159**(4): p. 1708-1719.
77. Amutio, M., G. Lopez, R. Aguado, M. Artetxe, J. Bilbao, and M. Olazar, *Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis*. Fuel, 2012. **95**(0): p. 305-311.
78. Rostami, A., J. Murthy, and M. Hajaligol, *Modeling of a smoldering cigarette*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. **66**(1-2): p. 281-301.
79. de Souza Costa, F. and D. Sandberg, *Mathematical model of a smoldering log*. Combustion and Flame, 2004. **139**(3): p. 227-238.
80. Ohlemiller, T.J., *Modeling of smoldering combustion propagation*. Progress in Energy and Combustion Science, 1985. **11**(4): p. 277-310.
81. Nolter, M.A. and D.H. Vice, *Looking back at the Centralia coal fire: a synopsis of its present status*. International Journal of Coal Geology, Coal Fires Burning around the World: a Global Catastrophe, 2004. **59**(1-2): p. 99-106.
82. Martins, M.F., S. Salvador, J.-F. Thovert, and G. Debenest, *Co-current combustion of oil shale Part 2: Structure of the combustion front*. Fuel, 2010. **89**(1): p. 133-143.
83. Yang, Y.B., A.N. Phan, C. Ryu, V. Sharifi, and J. Swithenbank, *Mathematical modelling of slow pyrolysis of segregated solid wastes in a packed-bed pyrolyser*. Fuel, 2007. **86**(1-2): p. 169-180.
84. Yang, Y.B., V.N. Sharifi, and J. Swithenbank, *Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds*. Fuel Fundamental Mechanisms of Biomass, Pyrolysis and Oxidation, 2004. **83**(11-12): p. 1553-1562.
85. Ohlemiller, T.J. and D.A. Lucca, *An experimental comparison of forward and reverse smolder propagation in permeable fuel beds*. Combustion and Flame, 1983. **54**(1-3): p. 131-147.
86. Porteiro, J., D. Patiño, J.L. Miguez, E. Granada, J. Moran, and J. Collazo, *Study of the reaction front thickness in a counter-current fixed-bed combustor of a pelletised biomass*. Combustion and Flame, 2012. **159**(3): p. 1296-1302.
87. Ryu, C., Y.B. Yang, A. Khor, N.E. Yates, V.N. Sharifi, and J. Swithenbank, *Effect of fuel properties on biomass combustion: Part I. Experiments: fuel type, equivalence ratio and particle size*. Fuel, 2006. **85**(7-8): p. 1039-1046.

88. Zhao, W., Z. Li, G. Zhao, F. Zhang, and Q. Zhu, *Effect of air preheating and fuel moisture on combustion characteristics of corn straw in a fixed bed*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(12): p. 3560-3565.
89. Fatehi, M. and M. Kaviany, *Role of gas-phase reaction and gas-solid thermal nonequilibrium in reverse combustion*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1997. **40**(11): p. 2607-2620.
90. Porteiro, J., D. Patiño, J. Collazo, E. Granada, J. Moran, and J.L. Miguez, *Experimental analysis of the ignition front propagation of several biomass fuels in a fixed-bed combustor*. Fuel, 2010. **89**(1): p. 26-35.
91. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*. 3 ed, ed. Wiley. 1999.
92. Oasmaa, A. and S. Czernik, *Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils : State of the Art for the End Users*. Energy & Fuels, 1999. **13**(4): p. 914-921.
93. Morf, P.O., *Secondary reactions of tar during thermochemical conversion of biomass*. 2001: Zurich.
94. Hoekstra, E., S.R.A. Kersten, A. Tudos, D. Meier, and K.J.A. Hogendoorn, *Possibilities and pitfalls in analyzing (upgraded) pyrolysis oil by size exclusion chromatography (SEC)*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **91**(1): p. 76-88.
95. Meier, D. and B. Scholtze, *Fast Pyrolysis Liquids Characteristics*, in *Biomass Gasification and Pyrolysis, State of the Art and Future Prospects*, M. Kaltschmitt and A.V. Bridgwater, Editors. 1997, CPL Scientific: Newbury. p. 431-441.
96. Di Blasi, C., *Processes of flames spreading over the surface of charring fuels: Effects of the solid thickness*. Combustion and Flame, 1994. **97**(2): p. 225-239.
97. Van de steene, L., J.P. Tagutchou, F.J. Escudero Sanz, and S. Salvador, *Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char-H₂O, char-CO₂, and char-O₂ reactions*. Chemical Engineering Science, 2011. **66**(20): p. 4499-4509.
98. Jendoubi, N., F. Broust, J.M. Commandre, G. Mauviel, M. Sardin, and J. Lédé, *Inorganics distribution in bio oils and char produced by biomass fast pyrolysis: The key role of aerosols*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **92**(1): p. 59-67.
99. Pattiya, A. and S. Suttibak, *Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. **95**(0): p. 227-235.
100. Seebauer, V., J. Petek, and G. Staudinger, *Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis*. Fuel, 1997. **76**(13): p. 1277-1282.
101. Fassinou, W.F., L. Van de Steene, S. Toure, G. Volle, and P. Girard, *Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(1): p. 75-90.
102. Sueyasu, T., T. Oike, A. Mori, S. Kudo, K. Norinaga, and J.-i. Hayashi, *Simultaneous Steam Reforming of Tar and Steam Gasification of Char from the Pyrolysis of Potassium-Loaded Woody Biomass*. Energy & Fuels, 2011. **26**(1): p. 199-208.
103. Branca, C., P. Giudicianni, and C. Di Blasi, *GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. **42**(14): p. 3190-3202.

104. Piskorz, *Liquid products from the fast pyrolysis of wood and cellulose*, in *Research in thermochemical biomass conversion*, K.J.L. Bridgewater A.V., Editor. 1988, Elsevier applied science. p. 557-571.
105. Amutio, M., G. Lopez, M. Artetxe, G. Elordi, M. Olazar, and J. Bilbao, *Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor*. Resources, Conservation and Recycling, Biomass valorization to energy and value added chemicals 6th European Meeting on Chemical Industry and Environment, 2012. **59**(0): p. 23-31.
106. Luo, Z., S. Wang, Y. Liao, J. Zhou, Y. Gu, and K. Cen, *Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel*. Biomass and Bioenergy, 2004. **26**(5): p. 455-462.
107. Channiwala, S.A. and P.P. Parikh, *A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels*. Fuel, 2002. **81**(8): p. 1051-1063.
108. Klose, W. and M. Wölki, *On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam*. Fuel, 2005. **84**(7-8): p. 885-892.
109. Perry, R.H. and D.W. Green, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, ed. M.-H.C. Inc. 1999.
110. Poling, B.E., J.M. Prausnitz, and J.P. O'Connell, *The properties of Gases and Liquids*. 5ème ed, ed. M. Hill. 2004.

Annexes

Annexe A : Idéali   du réacteur de craquage

Annexe B : Méthodes analytiques

Annexe C : Estimation des paramètres cinétiques du craquage homogène et sur lit de char

Annexe D : Mode opératoire pour la détermination de la corélation reliant taux de matières volatiles du char et rendement massique

Annexe E : Expression des capacités calorifiques en fonction de la température

Annexe A : Idéali   du réacteur de craquage

Un réacteur tubulaire est dit idéal s'il se rapproche du réacteur piston (RP). Dans un RP, le gradient radial de vitesse d'écoulement d'un fluide est négligeable : le temps de séjour du fluide est alors égal au temps de passage τ défini par :

$$\tau = V/Q$$

où V est le volume du réacteur et Q le débit volumique du fluide considéré.

Un réacteur tubulaire peut-être modélisé par le modèle de dispersion axiale, caractérisé par le nombre de Péclet axial, Pe_{ax} défini selon :

$$Pe_{ax} = \frac{vL}{D_{ax}}$$

où v est la vitesse du fluide, L la longueur du réacteur et D_{ax} le coefficient de dispersion axiale. On considère que le réacteur tubulaire est proche du réacteur piston pour $Pe_{ax} \geq 40$. Cela correspond à une cascade de plus de $N = 20$ réacteurs parfaitement agités car on a l'approximation :

$$Pe_{ax} \approx 2(N - 1)$$

Dans nos conditions opératoires, le régime d'écoulement des gaz est laminaire car on a toujours $Re < 50$. Dans ces conditions, D_{ax} se calcule selon la corrélation suivante [91] :

$$D_{ax} = D + \frac{(vd)^2}{192D}$$

Cette relation n'est vérifiée que si $\frac{L}{d} > 0,03 \frac{vd}{D}$, ce qui est toujours le cas pour l'azote dans nos conditions opératoires. Nous avons donc calculé le critère de Péclet axial pour l'azote uniquement, en considérant son auto-diffusion D_{11} . La diffusion moléculaire des gaz est bien décrite par la théorie dite de Chapman-Enskog pour les composés symétriques et non-polaires selon [110]:

$$D_{N_2} = \frac{0,00266T^{3/2}}{PM_{N_2}^{1/2}\sigma_{N_2}^2\Omega_D}$$

où les paramètres Ω_D est l'intégrale de collision, dépendant de la température et de ϵ ; σ et ϵ sont la distance et l'énergie caractéristique de Lennard-Jones respectivement. Les valeurs de ces paramètres sont tabulées pour de nombreux composés [110].

Nous avons ainsi calculé Pe_{ax} pour les différentes conditions opératoires couvertes lors de nos expérimentations (Tableau 24). Il est toujours compris entre 49 et 64 : nous considérons donc que le réacteur de craquage est suffisamment proche du RP pour notre étude.

Tableau 24 : Critère de Péclet axial pour les conditions opératoires étudiées

Q_{N_2}	400°C	500°C	600°C	700°C
600 Nml/min	63	64	64	64
1100 Nml/min	49	51	54	56

Annexe B : Analyses des condensables et des gaz permanents

Composition des condensables par GC-MS

La méthode d'analyse par GC-MS permet de quantifier 64 composés présents dans les huiles de pyrolyse et les goudrons de gazéification. L'appareil utilisé est un chromatographe Agilent Technologies 6890N relié à un spectromètre de masse Agilent Technologies 5975.

Le chromatographe est équipé d'un injecteur split/splitless (maintenu à 250°C) et d'une colonne capillaire DB-1701 (14 % cyanopropylphenyl/methylpolysiloxane, 60 m x 0,25 mm). Le gaz vecteur est de l'hélium (1,9 ml/min). Deux méthodes différentes sont employées afin de pouvoir analyser les composés les plus volatils (split) ou les plus lourds (splitless). Les conditions opératoires pour chaque méthode sont décrites dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Conditions opératoires du chromatographe pour les analyses GC-MS

Méthode	Rampe de température colonne	Standards internes
Split (1/10)	4 min à 45°C	Toluène-D8
	45-120°C à 3°C/min	
	120-270°C à 20°C/min	
Splitless	4 min à 45°C	Phénol-D6 Naphtalène-D10 (HAP)
	45-250°C à 3°C/min	
	250-270°C à 20°C/min	

Le détecteur du MS est opéré en mode d'ionisation électronique avec une source de 70 eV à 230°C, le quadripôle est maintenu à 150°C. Trois courbes de calibration à partir de standards à différentes concentrations ont été réalisées pour chaque composé analysé afin de couvrir une large gamme de concentrations. La quantification dans la gamme appropriée est réalisée grâce à l'ajout d'étalons internes deutérés aux échantillons. Les condensats sont filtrés (0,45 µm) et éventuellement dilués dans l'isopropanol afin de maintenir une teneur en eau inférieure à 10 % pour préserver la colonne. Pour certains composés présents en grandes concentrations (LG, GA notamment), une deuxième dilution était parfois nécessaire afin de se trouver dans les limites de quantification.

La liste des composés analysés regroupés par familles chimiques est donnée dans le tableau, avec la méthode et l'étalon interne correspondant.

Les chromatogrammes bruts (TIC) obtenus sont difficilement exploitables en raison d'un bruit important. La méthode permet de travailler en Scan, c'est-à-dire sur les chromatogrammes obtenus en n'intégrant que les signaux d'ions sélectionnés suivant le temps de rétention (Figure 96).

Tableau 26 : Liste des composés quantifiés dans les condensats de pyrolyse par GC-MS

Famille	Composé	Méthode	Gamme (mg/l)
<i>Composés primaires</i>			
Alcools	Methanol	Split	500-10000
Aldéhydes et cétones	Formaldehyde	Split	50-10000
	Acetaldehyde	Split	50-10000
	Glycolaldehyde dimer	Split	50-10000
	2-propanone,1-hydroxy-	Split	50-10000
	2-cyclopenten-1-one	Splitless	0,2-200
	2-cyclopenten-1-one-3-methyl	Splitless	0,2-200
Acides carboxyliques	Acide Formique	Split	250-10000
	Acide acetique	Split	50-10000
	Acide propionique	Split	50-10000
Furanes	Furfural	Splitless	0,2-200
	2-furanmethanol	Splitless	0,2-200
	Benzofuran	Splitless	0,2-200
	2-furancarboxaldehyde,5-methyl	Splitless	0,2-200
	2,5-dimethylfurane	Splitless	0,2-200
Sucres	Levoglucoane	Splitless	2-200
Guaiacols	Phenol-2-methoxy	Splitless	0,2-200
	Phenol-2-methoxy-4-methyl	Splitless	0,2-200
	2,6-dimethoxyphenol	Splitless	1-200
	Phenol-4-ethyl-2-methoxy	Splitless	0,2-200
	Eugenol	Splitless	2-200
	Isoeugenol	Splitless	2-200
<i>Composés secondaires</i>			
Phénols	Phenol	Splitless	0,2-200
	Phenol-2-methyl	Splitless	0,2-200
	Phenol-4-methyl	Splitless	0,2-200
	Phenol-3-methyl	Splitless	1-200
	3,4-dimethylphenol	Splitless	0,2-200
	2,4-dimethylphenol	Splitless	1-200
	1-naphtalenol	Splitless	1-200
	2-naphtalenol	Splitless	1-200
	Hydroquinone	Splitless	2-200

Famille	Composé	Méthode	Gamme
Aromatiques	Benzene	Split	0,2-200
	Toluene	Split	0,2-200
	Ethylbenzene	Split	4-200
	(m+p)-xylene	Split	4-200
	O-xylene	Split	4-200
	Styrene	Splitless	0,2-200
	Indene	Splitless	0,2-200
	2-methylindene	Splitless	0,2-200
	Phenylethyne	Splitless	0,2-200
<i>Composés tertiaires</i>			
	Naphtalene	Splitless	0,2-200
	Naphtalene-1-methyl	Splitless	0,2-200
	Naphtalene-2-methyl	Splitless	0,2-200
	Acenaphtylene	Splitless	0,2-200
	Acenaphtene	Splitless	0,2-200
	Fluorene	Splitless	0,2-200
	Phenanthrene	Splitless	0,2-200
	Anthracene	Splitless	0,2-200
	Fluoranthene	Splitless	0,2-200
	Pyrene	Splitless	0,2-200

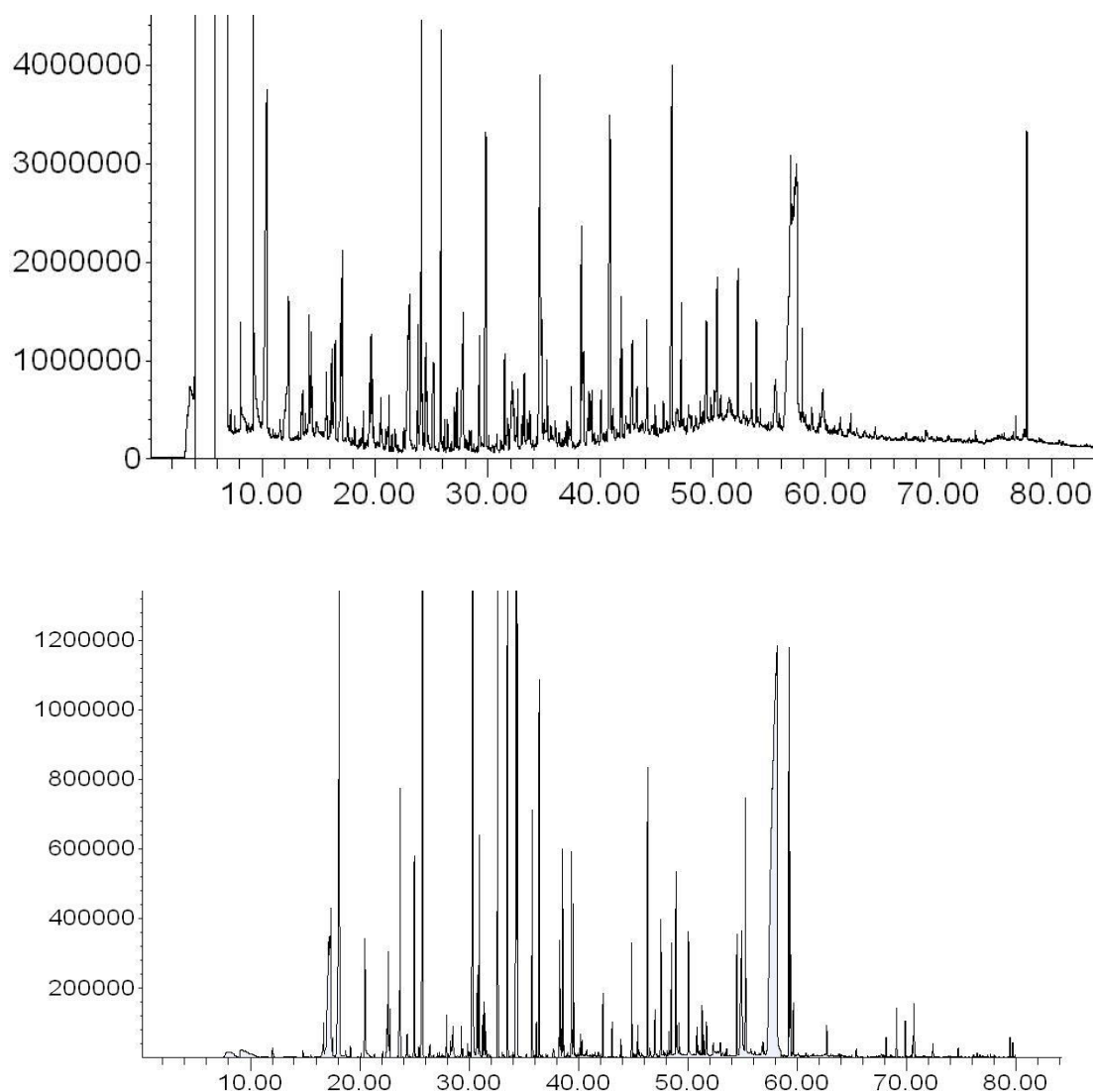


Figure 96 : Exemples de chromatogramme de condensats obtenus par méthode splitless en TIC (haut) et en SIM (bas)

Gaz permanents

Les gaz permanents sont analysés par chromatographie en phase gazeuse dans un appareil Varian Micro-Gas Chromatograph CP 4900 équipé de deux colonnes (conditions opératoires données dans le tableau) et d'un catharomètre pour la quantification. L'injecteur (boucle de 20 μ l) est maintenu à une température de 110°C.

Tableau 27 : Conditions opératoires de la μ GC

Colonne	Molsieve 5 Å	Poraplot Q/U
Température	130°C	50°C
Gaz analysés	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆

Annexe C : Estimation des paramètres cinétiques du craquage homogène et sur lit de char

Modèle cinétique

Le craquage homogène des vapeurs de pyrolyse est considéré comme étant une réaction de premier ordre par rapport à la concentration en vapeurs condensables $[cond]$. On a donc :

$$\frac{d[cond]}{dt} = -k[cond] \quad \text{Équation 44}$$

Le coefficient de vitesse s'exprime selon une loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{Équation 45}$$

En intégrant sur le temps de séjour des vapeurs dans le réacteur, on obtient :

$$\ln\left(\frac{[cond]_{craq}}{[cond]_{pyr}}\right) = -kt_s \quad \text{Équation 46}$$

Comme nous considérons que le débit de production des vapeurs de pyrolyse est constant, on peut donc raisonner sur les quantités totales produites durant une expérimentation afin d'exprimer la vitesse en fonction de la conversion :

$$k = -\frac{\ln(1-X)}{t_s} \quad \text{Équation 47}$$

Paramètres cinétiques

Nous avons tracé les droites $\ln(k) = f(1/T)$ d'après nos résultats expérimentaux avec et sans lit de char (Figure 97). Une régression linéaire nous permet d'obtenir une équation du type :

$$\ln(k) = ax + b \quad \text{Équation 48}$$

D'après l'équation 45 on a :

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Équation 49}$$

D'après les équations 48 et 49 on obtient les paramètres cinétiques E_a et k_0 :

$$E_a = -aR$$

$$k_0 = e^b$$

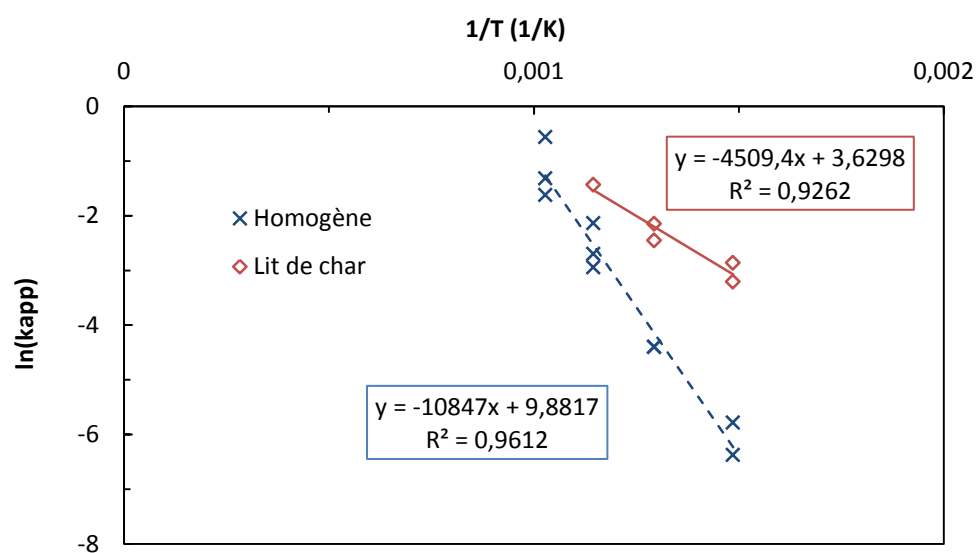


Figure 97 : Représentation d'Arrhenius pour le craquage homogène et hétérogène des vapeurs de pyrolyse

Annexe D : Mode opératoire pour la détermination de la corrélation reliant taux de matières volatiles du char et rendement massique

Dispositif expérimental

Le montage expérimental employé est très semblable à celui décrit dans le chapitre 3. Dans cette configuration (Figure 98), le réacteur de pyrolyse est absent et le haut du réacteur extérieur de craquage est bouché. 1 NI/min de N_2 , est injecté par la bride inférieure du montage.

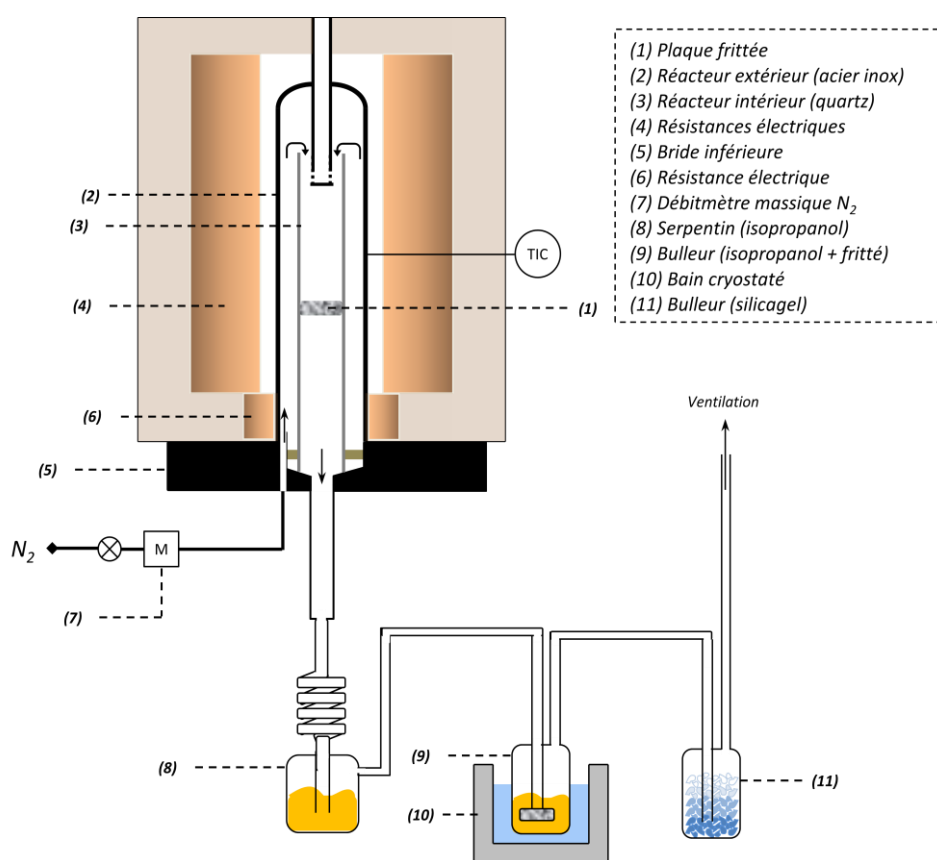


Figure 98 : Montage expérimental utilisé pour la détermination du rendement en char

Mode opératoire

Environ 18 g de PF sèches sont pesées puis introduites dans un réacteur en quartz de d.i. 26 mm et reposent sur une plaque frittée située à 205 mm de l'extrémité haute du réacteur. Ce réacteur n'est inséré dans le montage qu'une fois que le four a atteint sa température de consigne.

Une fois que le réacteur est en place dans le four et que le système de condensation a été raccordé (± 1 min), le débit d'azote est démarré. Au bout de 30 minutes la pyrolyse est achevée : le réacteur en quartz est sorti du montage et l'azote est alors injecté en partie basse de la bride afin de maintenir le char sous atmosphère inerte le temps de revenir à température ambiante.

Le char est ensuite pesé puis stocké hermétiquement avant d'être broyé pour analyser sa teneur en MVR.

Annexe E : Expression des capacités calorifiques en fonction de la température

Les capacités calorifiques sont issues des corrélations données dans le Perry's Chemical Engineering Handbook [109]. Pour la plupart des composés considérés dans notre bilan enthalpique, l'expression du C_p en fonction de la température s'écrit sous la forme :

$$C_p(T) = A + B \left[\left(\frac{C}{T} \right) / \sinh \left(\frac{C}{T} \right) \right]^2 + D * \left[\left(\frac{E}{T} \right) / \sinh \left(\frac{E}{T} \right) \right]^2$$

Les constantes A, B, C, D et E sont tabulées pour un grand nombre de composés inorganiques et organiques. Pour N_2 , O_2 et $C_{(s)}$ nous avons utilisé des corrélations de la forme suivante, également issues du Perry's :

$$C_p(T) = A + BT + C/T^2$$

Ces corrélations nous permettent de calculer les valeurs des C_p sur l'intervalle de température 100-700°C nous concernant. L'évolution du C_p des gaz permanents et de la vapeur d'eau avec la température est présentée en Figure 99, celle des composés organiques condensables majoritaires dans les huiles ainsi que le carbone en Figure 100.

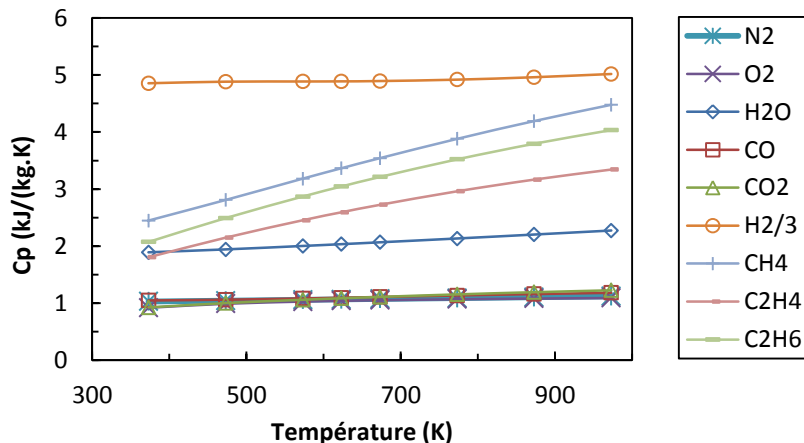


Figure 99 : Evolution du C_p avec la température pour les gaz légers

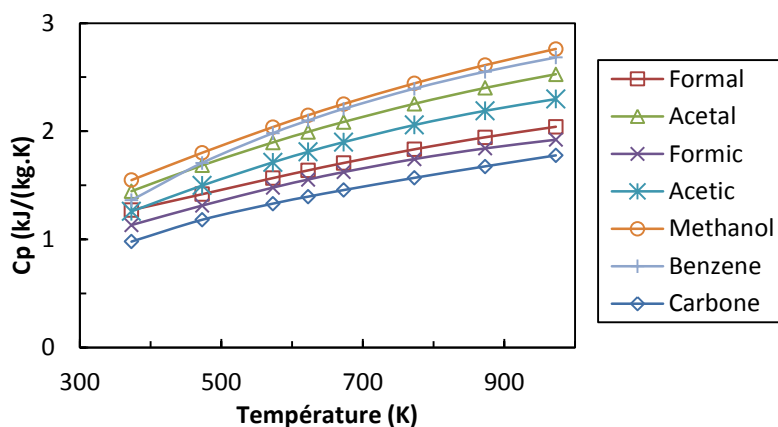


Figure 100 : Evolution du Cp avec la température pour les condensables majoritaires et le carbone

Sur la plage de températures considérée, l'évolution des différents Cp est quasiment linéaire. Nous les avons donc exprimés sous la forme :

$$C_p(T) = A + BT$$

Ainsi, l'intégrale du Cp est aisée à calculer :

$$\int C_p(T) = A * T + \frac{B}{2} T^2 + C$$

Les valeurs de A et B déterminées pour notre bilan enthalpique sont rassemblées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Paramètres employés pour le calcul des Cp(T) linéarisés

	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
A	0,149	0,285	1,636	0,954	0,772	0,813	1,259	0,995	1,008
B*1000	0,971	0,860	0,637	0,224	0,500	13,095	3,386	2,565	3,272
	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Ac. Formique	Ac. acétique	Methanol	Benzene	Carbone		
A	0,840	0,871	0,736	0,732	0,890	0,728	0,565		
B*1000	1,284	1,804	1,315	1,732	2,023	2,200	1,329		